

Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

SEP 13 1932

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, E. WEDEKIND-Hann.-Münden, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 24. August 1932

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt	
	Seite
GUSTAV F. HÜTTIG und BRUNO KLAPHOLZ-Prag: Aktive Oxyde. LI. Die Hydrate, Methanolate und Pyridinate des Zinkoxalats. Mit einer Figur im Text. (22. Mai 1932.)	225
GUSTAV F. HÜTTIG und THEODOR MEYER-Prag: Aktive Oxyde. LII. Die Charakterisierung des thermischen Zerfalls von Zinkoxalat-Dihydrat durch dispersoidanalytische Untersuchungen. Mit einer Figur im Text. (25. Mai 1932.)	234
E. POHLAND und W. HARLOS-Karlsruhe i. B.: Über Nichtmetall-Halogenverbindungen. III. Sättigungsdrucke des Bortrifluorids. (3. Juni 1932.)	242
JOSEF KLÄRDING-Münster: Röst- und Reduktionsverhalten von Spateisensteinen. Mit 4 Figuren im Text. (19. Juni 1932.)	246
ERICH HEYMANN-Frankfurt a. M.: Über die Einwirkung von Kohle auf gelöste Schwermetalle, insbesondere auf Platinchlorid. (26. Mai 1932.)	251
ERICH HEYMANN-Frankfurt a. M.: Zur Frage der osmotischen (permutoiden) Bindung des Wassers in Oxydhydraten und ähnlichen Verbindungen. Mit einer Figur im Text. (24. Juni 1932.)	257
G. TAMMANN und A. ELBRÄCHTER-Göttingen: Ein Verfahren zur Überführung leicht kristallisierender Stoffe in den Glaszustand. Mit 3 Figuren im Text. (29. Juni 1932.)	268
GUSTAV F. HÜTTIG und K. TOISCHER-Prag: Aktive Oxyde. LIII. Die Naturkonstanten des stabilen Zinkoxyds. (23. Juni 1932.)	273
WILHELM JANDER und WILHELM STAMM-Würzburg: Der innere Aufbau fester anorganischer Verbindungen bei höheren Temperaturen. V. Mitteilung. Elektrisches Leitvermögen, Diffusionsfähigkeit und Reaktionsvermögen von Magnesiumorthosilikat und Magnesiumorthogermanat im festen Zustande. Mit 7 Figuren im Text. (23. Juni 1932.)	289
OTTO RUFF, FRITZ EBERT und WILHELM LOERPABEL-Breslau: Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. V. Die ternären Systeme: ZrO_2-ThO_2-CaO , ZrO_2-ThO_2-MgO , $ZrO_2-BeO-CaO$, $ZrO_2-BeO-CeO_2$. Mit 4 Figuren im Text. (1. Juli 1932.)	308
SHOICHIRO NAGAI-Berlin-Dahlem, Tokyo: Untersuchungen über die Hydrothermalsynthese von Calciumhydroaluminaten. (17. Juni 1932.)	313
G. TAMMANN und H. O. v. SAMSON-HIMMELSTJERNA-Göttingen: Über ein wasserfreies blaues Eisenphosphat. (2. Juli 1932.)	319

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- A. ROSENHEIM und J. ZICKERMANN: Gleichgewicht im System $(NH_4)_2SO_4-Th(SO_4)_2-H_2O$. (28. Juli 1932.)
- A. ROSENHEIM und H. DAEHR: Über Peruanate. (28. Juli 1932.)
- E. BERL und H. H. SAENGER: Beiträge zur Kenntnis des Bleikammervorgangs. Die violette Säure. I. (30. Juli 1932.)
- E. BERL und K. WINNACKER: Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses. Die violette Säure. II. (30. Juli 1932.)
- A. KUTZELNIGG: Einige Beobachtungen über Fluoreszenz. (31. Juli 1932.)
- A. KUTZELNIGG: Über eine ziegelrote Form des Zinkoxydes. (31. Juli 1932.)
- K. F. JAHR und H. WITZMANN: Über amphotere Oxydhydrate, deren wässrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. XV. Mitteilung. Der Übergang der Monowolframationen in die Ionen der Hexawolframsäure bei Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration wässriger Alkaliwolframatlösungen. (1. August 1932.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 207, Heft 3

August 1932

Aktive Oxyde. LI.¹⁾

Die Hydrate, Methanolate und Pyridinate des Zinkoxalats

Von GUSTAV F. HÜTTIG und BRUNO KLAPHOLZ

Mit einer Figur im Text

Bei der vorliegenden Untersuchung hat es sich um eine nähere Kennzeichnung beziehungsweise erstmalige Darstellung von solchen Additionsprodukten des Zinkoxalats gehandelt, welche ein möglichst großes Kation besitzen und bei dem Erhitzen in Zinkoxyd übergehen. Es wird hier über das Dihydrat, Dimethanolat und Dipyridinat des Zinkoxalats berichtet.

Das Zinkoxalat-Dihydrat²⁾

Das Ausgangspräparat für die nachfolgenden Untersuchungen war ein Zinkoxalat-Dihydrat ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), welches durch Fällung einer wäßrigen Lösung von Zinkchlorid mit Ammoniumoxalat bei 70° entstanden ist. Die Einzelheiten der Darstellungsbedingungen sind bereits früher³⁾ beschrieben worden; der durch Dekantation ausgewaschene Niederschlag wurde jedoch nicht entwässert, sondern bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet und dann ein Teil hiervon analysiert.

Analysenergebnisse: H_2O , bestimmt in einer der organischen Elementaranalyse ähnlichen Anordnung $= 29,72\%$ (ber. 29,74); $\text{ZnO} = 37,25\%$ (ber. 37,28); $\text{CO} + \text{CO}_2 (= \text{C}_2\text{O}_3)$ bestimmt durch Titration mit $\text{KMnO}_4 = 32,96\%$ (ber. 32,98); durch die Analyse unausgewiesen blieben nur 0,07%. Das Ausgangspräparat entsprach somit einer stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3,60\text{H}_2\text{O}$, für welche Formel die berechneten Prozentzahlen den beobachteten Zahlen in Klammern beigelegt sind.

¹⁾ L.: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932) derzeit im Druck befindlich; XLIX.: G. F. HÜTTIG u. M. KANTOR, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 421.

²⁾ Bezüglich der Literatur über das $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und ZnC_2O_4 bis zum Jahre 1924 vgl. GMELIN's Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl.; „Zink“, System Nr. 32 (Leipzig-Berlin 1924), S. 252 und 253. Seit dieser Zeit sind irgendwelche hier interessierende Veröffentlichungen nicht erfolgt.

³⁾ E. ROSENKRANZ, Z. phys. Chem., Abt. B **14** (1931), 409f.

Die isobare Entwässerung ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$) wurde in der schon wiederholte Male beschriebenen Weise¹⁾ mit den folgenden Ergebnissen durchgeführt:

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t =$	—	14	14	28	93	93	93	93	93	94,5	115
$n =$	3,60	3,01	2,35	2,06	1,75	1,43	1,11	0,79	0,47	0,18	0,08*)
Einstelldauer:					7	6	10	13	23	31	Std.

*) n (analytisch bestimmt) = 0,13.

Die Unveränderlichkeit der angegebenen n/t -Wertpaare mit der Zeit wurde während etwa der Hälfte derjenigen Zeit geprüft, welche zur Einstellung auf die Konstanz nötig war. Nach jeder Einstellung wurde festgestellt, daß der von dem Bodenkörper abgegebene Dampf vollständig von einer konzentrierten Schwefelsäure sorbiert wird. Bei Versuch Nr. 10 stellte sich der Dampfdruck bei 93° auf 3,2 mm ein.

In einer gesonderten Versuchsanordnung wurde festgestellt, daß das obige Ausgangspräparat, das während 8 Tagen bei 20° in einem Vakuumexsikkator über 39,9%iger Schwefelsäure ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$) aufbewahrt war, sich auf die Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2,0 \text{H}_2\text{O}$ stellte.

Um ferner festzustellen, ob auch die letzten fester anhaftenden Wasserreste sich ohne eine Zersetzung des Zinkoxalats entfernen lassen, wurde eine größere Einwaage eines bis zu der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,15 \text{H}_2\text{O}$ entwässerten Präparats in der gleichen Weise wie früher noch weiter isobar abgebaut. Dieser Vorgang läßt sich bis zu einer Temperatur von 210° fortsetzen. Hier zeigen sich die ersten Anzeichen eines Zerfalls des ZnC_2O_4 (keine vollständige Sorption des abgegebenen Dampfes durch konzentrierte H_2SO_4); eine Analyse ergab in diesem Zeitpunkt die Zusammensetzung: $\text{ZnO} = 52,97\%$, $\text{C}_2\text{O}_3 = 46,66\%$. Man kann aus diesen Daten feststellen, daß unter diesen Umständen die Zersetzung des Oxalats (Abspaltung von $\text{CO} + \text{CO}_2$) erst in merklicher Menge beginnt, wenn die Entwässerung mindestens bis etwa zu der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,03 \text{H}_2\text{O}$ fortgeschritten ist. Es ist also möglich, auf diesem Wege ein weitgehend entwässertes und noch völlig unzersetztes Zinkoxalat darzustellen.

Diesen Ergebnissen über die isobare Entwässerung entnehmen wir folgendes: Bei der Ausfällung des Zinkoxalats aus der wäßrigen Lösung entsteht ein Zinkoxalat-Dihydrat; dies ist auch schon mehr-

¹⁾ Über Prinzip und Bezeichnungsweise vgl. z. B. G. F. HÜTTIG, Koll.-Ztschr. 58 (1932), 45 und die dort zitierte Literatur.

fach in der Literatur angegeben. Der über das Dihydrat hinausgehende Wassergehalt ist nur sehr locker als Sorptionswasser gebunden. Die Entwässerung des Dihydrats erfolgt in einer Stufe bis zu dem nahezu wasserfreien Zinkoxalat.¹⁾ Irgendwelche Zwischenreaktionen, die zu niederen Hydraten (z. B. dem Monohydrat) führen, werden nicht beobachtet. Unter den hier eingehaltenen Umständen beträgt die Zersetzungstemperatur des Dihydrats bei dem Wasserdampfdruck von 10 mm 93°. Dieses Druck/Temperaturwertpaar kennzeichnet ein Gleichgewicht. Die letzten Wasserreste (etwa 0,18 Mol H_2O) werden erst bei gesteigerten Temperaturen kontinuierlich abgegeben.

Um die thermodynamische Reversibilität der Wasserabspaltung zu prüfen, wurden auch isobar geleitete Bewässerungen ausgeführt. Ein bis zu der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$ entwässertes Präparat wurde im HANS MEYER'schen Vakuumexsikkator über einer 39,9%igen Schwefelsäure gehalten, welche letztere sich dauernd auf 20° befand und somit in der Gasphase den konstanten Wasserdampfdruck von 10 mm unterhielt. Wird das Zinkoxalat hierbei auf Temperaturen oberhalb 40° gehalten, so läßt sich eine Wasseraufnahme nicht nachweisen; bei 40° ist die Wasseraufnahme merklich; bei 35° nimmt das Präparat nach 3 Monaten bereits die Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 1,92\text{H}_2\text{O}$ an; hierbei erfolgt die Wasseraufnahme zu Beginn sehr rasch und verlangsamt sich in dem Maße, als sich die Zusammensetzung des Präparats derjenigen des Dihydrats nähert; gelegentlich jeder Wägung, welche in Abständen von 8 Tagen ausgeführt wurden, wurde die Substanz gut durchgemischt. Die Bewässerungskurve wird also um etwa 50° tiefer als die Entwässerungskurve beobachtet.²⁾

Wird das Zinkoxalat-Dihydrat, das durch Bewässerung in der eben angegebenen Weise entstanden ist, isobar wieder entwässert, so werden wieder genau die gleichen Zersetzungsdrucke gemessen, wie bei dem ursprünglichen, durch Fällung entstandenen Dihydrat. Wird ein entwässertes Zinkoxalat bei Zimmertemperatur mit Wasser

¹⁾ Vgl. hierzu F. EPHRAIM u. E. BOLLE, Ber. 48 (1915), 644, denen zufolge das Zinkoxalat sein Kristallwasser bei langsamen Erwärmen an der Luft auf 140° verliert.

²⁾ Bezüglich der prinzipiellen Deutung dieser Erscheinung vgl. G. F. HÜTTIG u. M. LEWINTER, Z. angew. Chemie 41 (1928), 1034, Abschn. 2. Eine Untersuchung des Systems $\text{ZnC}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ in diesem Sinne ist auf Grund von thermischen und thermochemischen Daten von E. ROSENKRANZ geplant. Vgl. hierzu auch die Bestimmung der Bildungswärme des $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei BERTHELOT, Ann. Chim. phys. [5] 4 (1875), 108.

überschichtet, so bildet sich rasch unter deutlicher Wärmeentwicklung das Dihydrat.

Die Debyeogramme der Präparate des Systems $\text{ZnC}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ sind in der Fig. 1 aufgenommen. Verwendet wurde Eisenstrahlung. Die Dimensionen der Anordnung und der Figur, sowie deren Bezeichnungsweise sind die gleichen wie dies schon früher wiederholte Male angegeben wurde.¹⁾ In der Fig. 1 entspricht Debyeogramm **Nr. 1** dem für die isobaren Entwässerungen verwendeten Ausgangs-

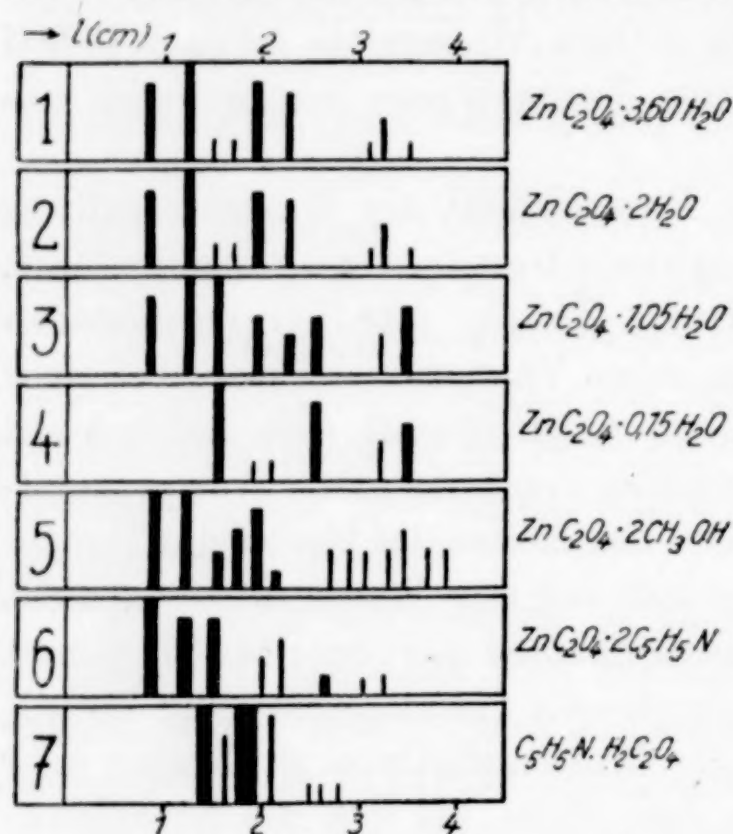


Fig. 1

präparat von der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3,60 \text{H}_2\text{O}$. Die folgenden drei Aufnahmen sind Entwässerungsprodukte dieses Präparats und zwar **Nr. 2:** von der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2,00 \text{H}_2\text{O}$; **Nr. 3:** $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 1,05 \text{H}_2\text{O}$ und **Nr. 4:** $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,15 \text{H}_2\text{O}$. Es stellt somit die Aufnahme Nr. 2 die Röntgencharakteristik des Zinkoxalat-Dihydrats und die Aufnahme Nr. 4 diejenige des praktisch wasserfreien Zinkoxalats dar. Diese beiden Charakteristiken sind untereinander völlig ver-

schieden. Durch die Identität der Aufnahmen Nr. 1 und 2 wird unsere frühere Feststellung bestätigt, daß der über das Dihydrat hinausgehende Wassergehalt nur sorptiv oder als Feuchtigkeit gebunden ist. Das Debyeogramm eines Bodenkörpers von der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 1,05 \text{H}_2\text{O}$ (= Nr. 3) stellt eine Superposition der Linien des Dihydrats (= Nr. 2) und des wasserfreien Zinkoxalats (= Nr. 4) dar. Es bestätigt sich abermals unser frühere Befund, demzufolge die Entwässerung ohne Zwischenstufen sofort zum wasserfreien Zinkoxalat erfolgt.

Herr NESTLER hat in unserem Institut im Vakuumpyknometer die Dichte des Zinkoxalat-Dihydrats bei 25° mit 2,48 (Hexan) bzw. 2,46 (Wasser), diejenige des wasserfreien Zinkoxalats mit 3,28 gemessen.

¹⁾ Z. B. bei G. F. HÜTTIG, T. TSUJI u. B. STEINER, Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931), 77.

Die Versuche, die Fällung des Zinkoxalats bei möglichst hohen Temperaturen auszuführen, um dadurch ein unmittelbar aus der Lösung auskristallisiertes wasserfreies Zinkoxalat zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Fällt man eine siedende konzentrierte Zinkchloridlösung mit einer siedenden konzentrierten Ammoniumoxalatlösung, so bildet sich sofort (nicht erst durch Wasseraufnahme bei dem Abkühlen!) das Dihydrat. Eine Beschreibung dieser Versuchsanordnung erübrigt sich. Der so entstehende Niederschlag des Dihydrats ist ungewöhnlich grob kristallin.

Das Zinkoxalat-Dimethanolat

$= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Dies ist verständlich, da uns alle Darstellungsversuche durch direkte Addition des wasserfreien Zinkoxalats und des Methanols fehlgeschlugen. Zu einem Erfolg führte hingegen die folgende

Herstellungsvorschrift: 140 g reines völlig wasserfreies Zinkchlorid (MERCK) wurden in 400 cm³ Methanol (MERCK, puriss. acetonfrei) gelöst (starke Erwärmung) und filtriert. Daneben wurde eine Oxalsäurelösung hergestellt, indem 100 g reiner wasserfreier Oxalsäure (KAHLBAUM) in 400 cm³ Methanol gelöst und die Lösung filtriert wurde. Diese Oxalsäurelösung wurde in die Zinkchloridlösung unter ständigem Rühren eingetragen. Nach einiger Zeit fällt ein Niederschlag aus, der nach seinem Absitzen filtriert und mit Methanol bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und schließlich an der Luft rasch getrocknet wird. Wasserfreie Reagentien und Vermeidung von Wasserzutritt während der Herstellung sind notwendig. Ausbeute: 35 g.

Analyse: $\text{ZnO} = 37,47\%$ (ber. 37,43); dies wurde bestimmt, indem die Einwaage zunächst mit Schwefelsäure abgeraucht, in Wasser gelöst und das Zink in Zinkpyrophosphat übergeführt wurde. — $\text{CO} + \text{CO}_2 = 33,12\%$ (ber. 33,11) durch Titration mit Kaliumpermanganat, nachdem die Einwaage zweimal mit Wasser eingedampft war. — $\text{CH}_3\text{OH} = 29,40\%$ (ber. 29,46) aus dem Gewichtsverlust und dem abgegebenen Gasvolumen bei dem Erhitzen im Tensieudiometer ($t = 90^\circ$). — Glühverlust = 62,50% (ber. 62,57). — Kohlenstoff = 22,00% (ber. 22,08) durch Elementaranalyse. — Wasserstoff = 3,75% (ber. 3,71) gleichfalls durch Elementaranalyse.

Diese analytischen Ergebnisse zeigen, daß ein Stoff von der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ vorliegt. Die für diese Zusammensetzung berechneten Prozentzahlen sind im vorigen Absatz den analytisch bestimmten Werten in Klammern beigefügt.

Das so erhaltene Zinkoxalat-Dimethanolat ist ein weißes, feinkristallinisches Pulver, das sich gut filtrieren und waschen läßt. Im Tensieudiometer zeigt es bereits bei Zimmertemperatur sofort einen Druck von einigen Millimetern; dieser Druck steigt bei Zimmertemperatur langsam, bei höheren Temperaturen rascher an, ohne daß diese Zersetzung irgendeinem Gleichgewichtsdruck zustreben würde. Dieses Verhalten, gepaart mit der Unmöglichkeit, das Zinkoxalat-Dimethanolat durch Addition der beiden Komponenten zu gewinnen, läßt darauf schließen, daß diese Verbindung unter den im Laboratorium bequem darstellbaren Bedingungen kein stabiles Existenzgebiet besitzt. Beim Erhitzen bereits auf etwa 60° gibt es in verhältnismäßig kurzer Zeit sein Methanol ab; wird das letztere entzündet, so brennt es als nicht leuchtende Flamme über dem Präparat. Wird das Präparat bei Zimmertemperatur der trockenen Luft ausgesetzt, so geht es allmählich in Zinkoxalat über; unter den gleichen Bedingungen der atmosphärischen Luft ausgesetzt, bildet sich Zinkoxalat-Dihydrat. Das Dihydrat bildet sich auch — und zwar unter deutlicher Wärmeentwicklung — wenn man das Dimethanolat mit Wasser überschichtet. Das aus dem Zinkoxalat-Dimethanolat durch Erhitzen auf etwa 400° gewonnene Zinkoxyd ist sehr fein dispers; es bildet in den Gefäßen, ähnlich den Flüssigkeiten, eine ebene horizontale Oberfläche. Die Gelbfärbung bei dem Erhitzen auf höhere Temperaturen ist nicht so intensiv wie bei den auf anderen Wegen hergestellten Zinkoxydpräparaten.

Das Debyeogramm des Zinkoxalat-Dimethanolats ist in der Fig. 1 als Nr. 5 wiedergegeben. Man sieht, daß es ein eigenes, insbesondere auch vom Dihydrat verschiedenes Kristallgitter besitzt. Im Vakuumpyknometer mit Petroleum als Pyknometerflüssigkeit wurden die Dichten bei 25° zwischen 1,88 und 1,93, also im Mittel mit **1,905** gemessen, was einem Molekularvolumen = 114,2 entspricht.

Die leichte Zersetzlichkeit des Zinkoxalat-Dimethanolats und die Unfähigkeit des Zinkoxalats, direkt Methanol zu addieren, führte zu Versuchen über die Darstellung eines durch Fällung entstandenen Zinkoxalats, indem die oben, für das Zinkoxalat-Dimethanolat gegebene Arbeitsvorschrift bei den Siedetemperaturen der Ausgangskomponenten (Rückflußkühler) wiederholt wurde. Herr A. ZÖRNER fand, daß auch unter diesen Umständen nicht Zinkoxalat, sondern auch wieder Zinkoxalat-Dimethanolat als Bodenkörper ausfällt.

Es wurde ferner auch versucht, Additionsprodukte von Äthylalkohol und Zinkoxalat nach der für das Zinkoxalat-Dimethanolat analogen Arbeitsvorschrift darzustellen; an Stelle von Methanol wurde absoluter

Äthylalkohol verwendet. Eine solche Arbeitsweise führte zu einem kolloiden, nicht absetzbaren Zinkoxalat-Dihydrat, das sich nur sehr schwer filtrieren und auswaschen läßt. Gleichzeitig wird ein deutlicher Estergeruch wahrgenommen. Da das System selbst kein Wasser enthält, muß das an das Zinkoxalat addierte Wasser von der Esterbildung herrühren; die letztere dürfte auch von der bei der Fällung entstehenden Salzsäure gefördert werden. Die Esterbildung dadurch zu umgehen, daß man statt Oxalsäure deren Metallsalze verwendet, ist nicht möglich, da diese in Alkohol unlöslich sind; andererseits führt zum Beispiel die Verwendung von Pyridinoxalat zu ganz anders gearteten Reaktionsprodukten, wie aus dem nachfolgenden Abschnitt ersehen werden kann.

Das Zinkoxalat-Dipyridinat

$= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Es kann durch direkte Addition des Pyridins an das Zinkoxalat gewonnen werden.

Herstellungsvorschrift¹⁾: Wasserfreies Zinkoxalat wird mit der theoretisch erforderlichen Menge von reinem wasserfreiem Pyridin versetzt, in einem verschlossenen Kolben längere Zeit energisch geschüttelt und abgestellt; die Reaktion findet unter Wärmeentwicklung statt. Nach spätestens 12 Stunden ist der Brei zu einer einheitlichen trockenen Masse erstarrt, welcher nach dem Zerpulvern allenfalls ein Überschuß an Pyridin im Vakuumexsikkator entzogen wird.

Analyse: Zink, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden so bestimmt, wie bei der Analyse des Zinkoxalat-Dimethanols angegeben ist; die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte nach DUMAS; die Oxalsäure wurde bestimmt, indem das Präparat in Ammoniak aufgelöst, das Zink mit Ammoniumsulfid abgeschieden und im Filtrat die Oxalsäure nach dem Ansäuern und Vertreiben des Schwefelwasserstoffs so festgestellt wurde, wie es bei der Analyse des Pyridinoxalats weiter unten angegeben ist; der Pyridingehalt wurde aus dem Gewichtsverlust ermittelt, der sich bei dem Erhitzen der Substanz im Vakuum bei 170° ergab. Ergebnisse:

$\text{ZnO} = 26,20\%$ (ber. 26,12);	$\text{C}_2\text{O}_3 = 23,21\%$ (ber. 23,12);
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} = 50,67\%$ (ber. 50,76);	Glühverlust = 73,81% (ber. 73,88);
$\text{C} = 46,19\%$ (ber. 46,23);	$\text{H} = 3,26\%$ (ber. 3,24);
$\text{N} = 8,97\%$ (ber. 9,00).	

¹⁾ Über die Additionsprodukte von Ammoniak an Zinkoxalat vgl. F. EPHRAIM u. E. BOLLE, Ber. 48 (1915), 644; F. EPHRAIM, Ber. 52 (1919), 957, 962; ferner über das Zinkoxalat-Dihydrazinat vgl. H. FRANZEN u. O. v. MAYER, Z. anorg. Chem. 60 (1908), 247.

Das Zinkoxalat-Dipyridinat ist ein weißes Pulver mit schwachem Pyridingeruch; bei dem Erhitzen entweicht das Pyridin vollständig. Bei dem Übergießen mit Wasser wandelt es sich unter mäßiger Wärmeentwicklung in das Dihydrat.

Die im Vakuumpyknometer mit Petroleum als Pyknometerflüssigkeit bei 25° bestimmte Dichte bewegte sich in den engen Grenzen 1,582 bis 1,583, was einem Molekularvolumen = 196,82 entsprechen würde. In der Fig. 1 ist als Nr. 6 das Debyeogramm aufgenommen; es liegt hier eine individuelle von den übrigen hier besprochenen Verbindungen verschiedene Röntgencharakteristik vor; man sieht auch, daß deutliche Mengen von unverändertem Zinkoxalat nicht vorhanden sein können.

Bei dem Bestreben Zinkoxalat-Äthylalkoholate herzustellen (vgl. vorigen Abschnitt) wurde auch versucht, die störende Esterbildung dadurch zu umgehen, daß der alkoholischen Lösung der Oxalsäure wasserfreies Pyridin zugesetzt wurde. Hierbei entsteht ein weißer Niederschlag, der filtriert, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die Analyse ergab, daß das saure Pyridinoxalat vorliegt ($C_5H_5N \cdot H_2C_2O_4$).

Analyse: Kohlenstoff, durch Elementaranalyse = 49,65% (ber. 49,69). — Wasserstoff durch Elementaranalyse = 4,20% (ber. 4,17). — Stickstoff nach DUMAS = 8,35% (ber. 8,29). — $H_2C_2O_4$ = 53,24% (ber. 53,25). Wegen der Anwesenheit von Pyridin kommt hier eine einfache Titration mit $KMnO_4$ nicht in Betracht; das Ausfällen der Oxalsäure mit Calciumchlorid führt, auch wenn es in der Siedehitze ausgeführt wird, unter den gegebenen Bedingungen zu keinen filtrierbaren Niederschlägen. Mit gutem Erfolg wurde hier die von H. L. WARD¹⁾ für die Zinkbestimmung angegebene Methode auf die Oxalsäurebestimmung übertragen. Die wäßrige Pyridinoxalatlösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, dann stark mit Essigsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, mit einer kochenden Zinkchloridlösung versetzt und bis zum vollständigen Ausfällen und Absitzen des Niederschlags auf dem Wasserbad gehalten. Das sehr gut filtrierbare Zinkoxalat wurde auf einen Porzellanfiltertiegel filtriert, in Schwefelsäure aufgelöst und die Oxalsäure mit $KMnO_4$ titriert.

Das saure Pyridinoxalat ist bereits nach einer anderen Herstellungsvorschrift von P. PFEIFFER²⁾ dargestellt worden. Das von uns hergestellte Präparat ist ein weißes fein kristallinisches Pulver.

¹⁾ H. L. WARD, Am. Journ. Science [4] **33** (1912), 334.

²⁾ P. PFEIFFER, Ber. **47** (1914), 1582.

Aus heißem Alkohol kristallisiert es in langen durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 149° . Die Röntgencharakteristik ist in der Fig. 1 als Debyeogramm Nr. 7 wiedergegeben. Es ist in Wasser leicht löslich und reagiert dann sauer. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, hingegen ziemlich gut löslich in heißem Alkohol.

Versetzt man eine Lösung des sauren Pyridinoxalats in heißem absoluten Alkohol mit einer heißen Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in absolutem Alkohol, so entsteht ein weißer flockiger Niederschlag. Ohne eine quantitative Analyse vorgenommen zu haben, konnten wir feststellen, daß dieser Niederschlag abermals keinen Äthylalkohol hingegen aber Pyridin enthält.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1932.

Aktive Oxyde. LII.¹⁾**Die Charakterisierung des thermischen Zerfalls von Zinkoxalat-Di-Hydrat durch dispersoidanalytische Untersuchungen**

Von GUSTAV F. HÜTTIG und THEODOR MEYER

Mit einer Figur im Text

1. Fragestellung

Erhitzt man Zinkoxalatdihydrat, so zerfällt es nach der Gleichung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (= erste Zerfallsstufe¹⁾); bei weiterer Temperatursteigerung folgt der Zerfall nach der Gleichung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO} + \text{CO}_2$ (= zweite Zerfallsstufe).²⁾ Wir haben den Verlauf dieser Zerfallsvorgänge mit experimentellen Methoden verfolgt, welche Rückschlüsse auf den Dispersitätsgrad des Bodenkörpers zulassen.³⁾ Von den Ausgangspräparaten und den teilweisen und vollständigen Abbauprodukten wurden Mikrophotogramme aufgenommen und die Sedimentationsgeschwindigkeit und die pyknometrische Dichte bestimmt; es wurde ferner die TAMMANN'sche Methode „der Bestimmung des Stehenbleibens des Rührers“ angewendet.

2. Die untersuchten Präparate

Präparat A = $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde hergestellt durch Fällung einer wäßrigen Zinkchloridlösung mit Ammonoxalat bei 70°, gründliches Auswaschen und Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure. Die Einzelheiten der Darstellung sind schon früher⁴⁾ beschrieben worden. Analyse: ZnO (als Glührückstand). 42,83% (ber. 42,96%); CO + CO₂ (= C₂O₃, maßanalytisch bestimmt): 38,10% (ber. 38,01%).

¹⁾ LI.: G. F. HÜTTIG u. B. KLAPHOLZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 225.

²⁾ REGNAULT, Ann. chim. phys. [2] **62** (1836), 351; die Kinetik dieses Zerfalls wurde von E. LEHMANN studiert; die diesbezügliche Veröffentlichung steht bevor.

³⁾ Vgl. die Darstellung der Methoden der Teilchengrößenbestimmung und deren theoretische Grundlagen bei F. V. v. HAHN, „Dispersoidanalyse“, Verlag Steinkopff, Dresden 1928.

⁴⁾ E. ROSENKRANZ, Z. phys. Chem., Abt. B **14** (1931), 409f.

Präparat B = $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde dargestellt, indem unser Präparat E (= nahezu wasserfreies Zinkoxalat) mit Wasser überschichtet wurde (Erwärmung) und so 12 Stunden bei Zimmertemperatur lagerte. Nach dem Filtrieren und Trocknen, das in gleicher Weise wie bei dem Präparat A erfolgte, konnte auf Grund der Glühverlustbestimmung das Präparat als Zinkoxalatdihydrat angesprochen werden.

Präparat C = $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,77\text{H}_2\text{O}$ ist entstanden, indem das Präparat A im Verlaufe von 6 Stunden langsam von 40° auf 160° erhitzt wurde. Bei 90° lag noch unverändertes Dihydrat vor. Zwischen 90 und 160° betrug der Temperaturanstieg pro Stunde $25\text{--}30^\circ$. Das Erhitzen erfolgte unter dauernder Rührung in der TAMMANN'schen Versuchsanordnung (vgl. weiter unten).

Präparat D = $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,37\text{H}_2\text{O}$ wurde genau so wie das Präparat C hergestellt, nur daß die Temperatursteigerung rasch erfolgte (etwa 5° pro Minute) und daß das Präparat bei der Höchsttemperatur von 160° noch eine weitere Stunde gerührt wurde.

Präparat E = $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,08\text{H}_2\text{O}$, wurde aus dem Präparat C hergestellt, indem dieses plötzlich auf die Temperatur von $220\text{--}230^\circ$ gebracht wurde (Ölbad) und bei dieser Temperatur während etwa 225 Minuten gerührt wurde.

Präparat F = $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,01\text{H}_2\text{O}$ wurde aus dem Präparat A hergestellt, indem dieses ohne jede Rührung während 30 Stunden im Trockenschrank auf einer Temperatur von $200\text{--}220^\circ$ gehalten wurde.

Präparat G = $\text{ZnO} \cdot 0,72\text{C}_2\text{O}_3$ wurde aus dem Präparat D hergestellt, indem dieses in einen elektrischen Ofen von $350\text{--}360^\circ$ eingetragen wurde und bei dieser Temperatur während $2\frac{1}{2}$ Stunden gerührt wurde.

Präparat H = $\text{ZnO} \cdot 0,69\text{C}_2\text{O}_3$ wurde aus dem Präparat F dargestellt, indem dieses in einen elektrischen Ofen von $350\text{--}360^\circ$ eingetragen wurde und bei dieser Temperatur während $3\frac{1}{2}$ Stunden gerührt wurde.

Präparat I = ZnO wurde aus dem Präparat F dargestellt, indem man die Temperatur während 80 Minuten bis auf 620° ansteigen ließ. Bis zu der Temperatur 540° wurde gerührt.

3. Die Dichte der untersuchten Präparate

wurde unter Mithilfe des Herrn NESTLER im Vakuumpyknometer bei $25,0^\circ$ gemessen. Als Pyknometerflüssigkeiten wurden verwendet Hexan ($D_{25} = 0,6655$), eine bestimmte Petroleumfraktion ($D_{25} = 0,8035$) und Wasser.

Die Ergebnisse waren die in Tabelle 1, S. 236, angegebenen.

In der Kolonne δ ist der Betrag angegeben, um welchen das Molekularvolumen höher gemessen wurde als es sich berechnet, wenn man strenge Additivität des Volumens der im Bodenkörper vertretenen Phasen annimmt; hierbei sind den Berechnungen die an den Präparaten A (bzw. B), F und I gemessenen Daten zugrunde gelegt.

Tabelle 1

Präp.	Zusammensetzung	Dichte bestimmt Hexan	Petroleum	mit Wasser	Mittelwert der Dichte	Mole- kularvol.	δ
A	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2,0 \text{H}_2\text{O}$	2,48; 2,49	2,43; 2,46	2,50	} 2,48 ¹⁾	76,37	(0)
B	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2,0 \text{H}_2\text{O}$		2,47; 2,47	2,50			
C	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,77 \text{H}_2\text{O}$	2,58; 2,60			2,59	64,60	+ 6,42
D	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,37 \text{H}_2\text{O}$		2,95; 2,98		2,97	53,89	+ 1,63
E	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,08 \text{H}_2\text{O}$		3,12; 3,15		3,14	49,29	+ 2,33
F	ZnC_2O_4	3,30; 3,25			3,28	46,77	(0)
G	$\text{ZnO} \cdot 0,72 \text{C}_2\text{O}_3$		3,47; 3,51		3,49	38,17	+ 0,30
H	$\text{ZnO} \cdot 0,69 \text{C}_2\text{O}_3$	3,84; 3,86			3,85	34,05	- 3,22
I	ZnO		5,03; 5,06		5,05 ²⁾	16,12	(0)

4. Die Sedimentationsgeschwindigkeiten und die Mikrophotogramme der untersuchten Präparate

Die Sedimentationsgeschwindigkeiten wurden in dem von F. V. v. HAHN erstmalig beschriebenen und in unserem Institut von Herrn E. ROSENKRANZ zusammengestellten und ausprobierten „geschlossenen Zweischenkelflockungsmesser“ ausgeführt.³⁾ Bei unserer Versuchsanordnung hatte die Steigröhre einen Durchmesser von 1,4 cm, die Substanzgefäße einen solchen von 8,04 cm und die Fallhöhe betrug 88 cm. Für jeden Versuch wurden 5 g des Präparats in 200 cm³ einer völlig wasserfreien Petroleumfraktion von der Dichte $D_{25} = 0,7935$ durch gründliches Schütteln und Rühren (auch während des Aufsaugens) aufgeschlämmt. Die Höhendifferenz zur Zeit = 0 wurde aus den bekannten Daten (Dichte und Menge des Präparats und des flüssigen Mediums) nach dem Gesetz der kommunizierenden Röhren berechnet. Durch Sonderversuche wurde festgestellt, daß das Petroleum auf das Zinkoxalatdihydrat keine entwässernde Wirkung ausübt.

¹⁾ CLARKE u. WILSON, Ber. **12** (1879), 1399 geben die Dichte des Dihydrats für 17,5° mit 2,582, für 18,3° mit 2,547 und für 24,5° mit 2,562 an. — Bezüglich der Dichten der chemisch einheitlichen Bodenkörper, das ist das Zinkoxalatdihydrat (Präparat A) und das wasserfreie Zinkoxalat (Präparat F), vgl. auch die diesbezüglichen Daten bei G. F. HÜTTIG u. B. KLAPHOLZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 225.

²⁾ Es ist bekannt, daß die pyknometrische Dichtebestimmung des Zinkoxyds sehr verschiedenartige Werte liefert, je nach der Herstellungsart und der Vorgeschichte des Zinkoxyds. Vgl. diesbezüglich die Zusammenstellung in GMELINS Handbuch, 8. Aufl. Band „Zink“ (System Nr. 32) S. 128 oder bei G. F. HÜTTIG u. B. STEINER, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 154—156, Tabelle 1; eine Veröffentlichung, die sich mit diesem Problem befaßt, steht bevor.

³⁾ Eine Beschreibung dieser Versuchsanordnung befindet sich in dem bereits genannten Werke von F. V. v. HAHN, „Dispersoidanalyse“, Verlag Steinkopff, Dresden 1928, S. 310, insbesondere Fig. 109.

Die Beobachtungen wurden zunächst in ein Diagramm eingetragen, welches als Abszisse die Fallzeit und als Ordinate die jeweilige Höhendifferenz im Zweischenkelflockungsmesser hatte.¹⁾ Die Kurven dieses Diagramms, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden soll, geben das hypothesenfreieste Bild der dispersoidanalytischen Ergebnisse dieser Methode. Aus diesen Kurven wurde nach dem graphischen Verfahren von H. GESSNER²⁾ festgestellt, wie sich die Fallgeschwindigkeiten (bzw. Fallzeiten) auf die Teilchen des Präparats prozentual verteilen. Die Umrechnung der Fallzeiten (t = Sekunden) auf den zugehörigen Durchmesser der Teilchen $= a$ cm erfolgte nach der Gleichung

$$a = \frac{k}{\sqrt{D - d}} \cdot \sqrt{\frac{1}{t}}.$$

Hierin bedeutet D die (im vorigen Abschnitt mitgeteilte) Dichte des fallenden Teilchens, d = die Dichte des flüssigen Mediums ($= 0,7935$) und die Größe k wurde so gewählt, daß der mit ihr berechnete a -Wert und der im Mikroskop festgestellte a -Wert für einen bestimmten Fall übereinstimmen. Es zeigte sich, daß der so bestimmte k -Wert ($= 5,25 \cdot 10^{-3}$) auch für alle anderen Präparate und Größenregionen Übereinstimmung zwischen den auf Grund der Sedimentationsbeobachtungen errechneten Werten und den mikroskopisch beobachteten Aufschlämmungen im Petroleum ergibt.

Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 graphisch dargestellt.

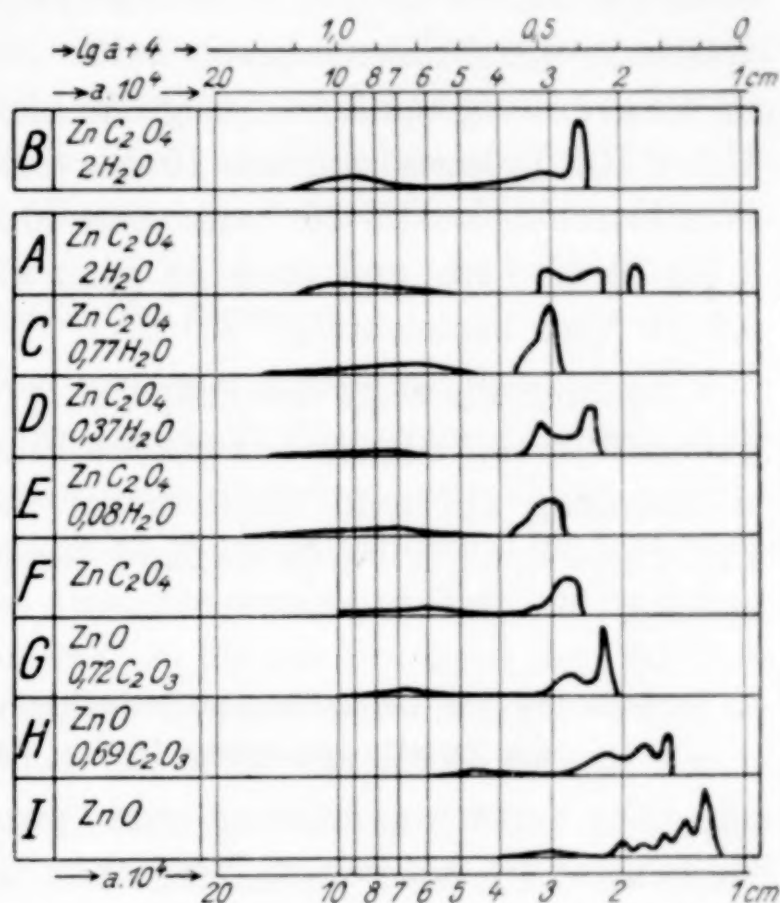


Fig. 1. Auf der Abszissenachse ist die Teilchengröße $= a$ (cm) multipliziert mit 10^4 eingetragen. Die Teilung dieser Achse ist proportional $\lg a$ vorgenommen. Auf der Ordinatenachse sind die Gewichtsprozent des Präparates aufgetragen, deren Teilchengröße in dem Intervall Δa liegt. Hierbei ist die Fläche, welche die gesamte Kurve mit der Abszissenachse einschließt $= 100\%$ zu setzen

¹⁾ F. V. VON HAHN, vgl. ebda. S. 324, Fig. 116.

²⁾ H. GESSNER, Koll.-Ztschr. 38 (1926), 118.

Die mikrophotographischen Bilder sind von Herrn HNEVKOWSKY aufgenommen worden. Sie zeigen eine 126fache Vergrößerung. Auf ihre Reproduktion muß an dieser Stelle verzichtet werden. Es seien nur die folgenden Beobachtungen hervorgehoben: Das Bild des in Petroleum aufgeschlämmten Präparats A zeigt unter 100 einzelnen Teilchen etwa die Hälfte in der Größenordnung $10 \cdot 10^{-4}$ cm und die andere Hälfte in der Größenordnung $2 \cdot 10^{-4}$ cm. Dasselbe Präparat, jedoch in Wasser aufgeschlämmt, zeigt ein hiervon völlig verschiedenes Bild: Unter 100 Teilchen wurden 10 hervorstechend große Teilchen etwa vom Durchmesser $25 \cdot 10^{-4}$ cm, etwa 40 mittelgroße vom Durchmesser 8 bis $16 \cdot 10^{-4}$ cm und etwa 50 ganz kleine von der Größenordnung $0,8 \cdot 10^{-4}$ cm beobachtet.

Andererseits zeigt das Präparat F (vgl. Fig. 1) in der Petroleum-aufschlammung nahezu das gleiche Bild, als wenn es ohne jede Aufschlammung auf dem Objektträger beobachtet wird; im letzteren Fall überwiegt nur etwas die Zahl der großen Teilchen gegenüber den kleinen.

5. Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit eines Rührers, der sich während des Zersetzungsvorgangs in dem Reaktionsgemisch bewegt

Die Versuchsanordnung war prinzipiell die gleiche, wie sie G. TAMMANN¹⁾ bei seinen Versuchen über die Temperatur des Zusammenbackens verwendet hat. Ein Versuch erforderte bei uns etwa 120 g Substanz; die Rührgeschwindigkeit betrug etwa eine Umdrehung pro Sekunde.

Wir begnügen uns aus den verschiedenen Versuchsreihen die folgenden charakteristischen Beobachtungen hervorzuheben:

Keine Veränderung in der Rührgeschwindigkeit tritt ein, wenn man das Präparat A ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) während $\frac{1}{2}$ Stunde von 40° auf 90° erhitzt, wobei sich auch nicht die Zusammensetzung des Präparats ändert. Ebenso wenig ist eine Veränderung der Rührgeschwindigkeiten festzustellen während des Übergangs des Präparats A ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in das Präparat C ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,77\text{H}_2\text{O}$), ferner des Präparats D ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,37\text{H}_2\text{O}$) in das Präparat G ($= \text{ZnO} \cdot 0,72\text{C}_2\text{O}_3$) und ebenso während des Übergangs des Präparats F ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,01\text{H}_2\text{O}$) in das Präparat H ($= \text{ZnO} \cdot 0,69\text{C}_2\text{O}_3$). Vgl. hierzu Abschnitt 2.

¹⁾ G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1932), 120; vgl. auch G. TAMMANN, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1930, Fachgr. III, Nr. 5.

Bei dem Übergang des Präparats A ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in das Präparat D ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,37\text{H}_2\text{O}$) tritt nach 25 Minuten, d. h. wenn die Temperatur auf etwa 120° gestiegen ist, eine Verlangsamung der Rührgeschwindigkeit ein. Bei dem Übergang des Präparats C ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,77\text{H}_2\text{O}$) in das Präparat E ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,08\text{H}_2\text{O}$) wird ebenfalls etwa von der 40. Minute ab (Temperatur ist konstant zwischen 220 und 230°) eine Verlangsamung der Rührgeschwindigkeit beobachtet. Ebenso tritt bei dem Übergang des Präparats F ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,01\text{H}_2\text{O}$) in das Präparat I ($= \text{ZnO}$) eine Verlangsamung bis zum völligen Stillstand ein, wenn die Temperatur von 540 — 550° erreicht ist.

6. Diskussion der Ergebnisse

Aus den Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeiten (Fig. 1) muß für das durch Fällung entstandene Zinkoxalatdihydrat (Präparat A) gefolgert werden, daß in der Petroleumaufschlammung die überwiegende Zahl der Teilchen einen Durchmesser von 2 bis $3 \cdot 10^{-4}$ cm hat, daß etwa ein Drittel der Gesamtsubstanz in Teilchen mit dem Durchmesser 4 bis $12 \cdot 10^{-4}$ cm und ein kleiner Bruchteil der Substanz in Teilchen von dem Durchmesser $1,9 \cdot 10^{-4}$ cm vorliegt. Ungefähr zu dem gleichen Ergebnis führt der mikroskopische Befund der in Petroleum aufgeschlämmten Substanz, wohingegen der mikroskopische Befund der wäßrigen Aufschlammung hiervon grundlegend verschieden ist, indem dieser nicht nur eine anders geartete Verteilung, sondern auch Teilchen von viel kleinerem Durchmesser anzeigt. (vgl. Abschnitt 4). Es wird also zumindest bei dem Präparat A die in der Petroleumaufschlammung als „Teilchen“ bezeichnete Einheit nicht mit den Einzelkristallen identifiziert werden dürfen; es muß mit Zusammenballungen vieler Einzelkristalle zu größeren Sekundärteilchen gerechnet werden. Jedenfalls zeigt die Aufschlammung des Präparats A in Petroleum in dispersoidchemischer Hinsicht starke Inhomogenität.

Während der Entwässerung (= erste Zerfallsstufe, vgl. Abschnitt 1) tritt eine Vergrößerung der Teilchendurchmesser und gleichzeitig damit eine Homogenisierung ein (Fig. 1a). Die wasserfreien oder nahezu wasserfreien Zinkoxalate (Präparate E und F) zeigen nur noch Teilchen vom Durchmesser $2,8$ bis $4 \cdot 10^{-4}$ cm neben den praktisch unveränderten ganz großen Teilchen. Wichtig ist, daß der Verlauf der Entwässerung sich in der TAMMANN'schen Anordnung gleichfalls in einer Verlangsamung der Rührgeschwindigkeit auswirkt, wie sie als Folge einer Teilchenvergrößerung durch Zusammenbacken bestens bekannt ist; wichtig

ist auch, daß das Ergebnis der Sedimentationsmessungen das gleiche ist wie dasjenige des mikroskopischen Befundes, wobei das letztere nahezu unabhängig davon ist, ob man eine Aufschlammung in Petroleum oder die Substanz ohne jedes Aufschlammmittel beobachtet; wichtig ist schließlich auch der Umstand, daß das mikroskopische Bild des wasserfreien Zinkoxalats eine Identifizierung der „Teilchen“ mit den Kristallindividuen zulassen würde und daß bei der Addition von Wasser an das wasserfreie Zinkoxalat ein Zinkoxalatdihydrat entsteht (Präparat B), das aus größeren Teilchen besteht und homogener ist als das ursprünglich durch Fällung entstandene Zinkoxalatdihydrat (Präparat A). Man wird also annehmen dürfen, daß die Teilchenvergrößerung und dispersoidchemische Homogenisierung, die während der ersten Zerfallsstufe (= Entwässerung) beobachtet wird, eine von dem Aufschlammmittel unabhängige Realität ist.

Gerade das entgegengesetzte Verhalten wurde im Verlaufe der zweiten Zerfallstufe (Übergang des Bodenkörpers in Zinkoxyd) beobachtet. Dieses gegensätzliche Verhalten der beiden Zerfallstufen prägt sich auch schon in den pyknometrisch bestimmten Dichten (Abschnitt 3) aus: Bei der ersten Zerfallsstufe weichen die beobachteten Molekularvolumina gegenüber den aus der Additivität berechneten und nach oben, bei der zweiten Zerfallstufe vorwiegend nach unten ab (Kolonne δ). Am deutlichsten zeigen dies jedoch die beobachteten Sedimentationsgeschwindigkeiten und im Einklang damit die mikroskopischen Bilder: In dem Maße, als der Zerfall des Zinkoxalats in Zinkoxyd fortschreitet, wird der Bodenkörper feinteiliger und dispersoidchemisch inhomogener; das durch Zersetzung des Zinkoxalats schließlich resultierende Zinkoxyd ist ein relativ fein disperses Pulver, dessen Teilchendurchmesser in dem Gebiet zwischen $1,2$ und $4 \cdot 10^{-4}$ cm in der bizarrsten Verteilung liegen. Von einer Verlangsamung der Rührgeschwindigkeit ist bei dem Übergang des wasserfreien Zinkoxalats in Zinkoxyd nichts zu beobachten; eine plötzliche Verlangsamung tritt erst auf, wenn das reine Zinkoxyd auf Temperaturen von etwa 540° gebracht wird; dies ist aber bereits die Temperatur des „Zusammenbackens“ der Zinkoxydteilchen als Folge eines merklichen Platzwechsels ihrer Atome, wie dies auch schon von TAMMANN¹⁾ beobachtet wurde.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die hier dargelegten Verhältnisse sehr abhängig sein werden von den Bedingungen, unter denen der

¹⁾ G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI (l. c. S. 121) geben als „Temperatur des Stehenbleibens des Rührers“ für das Zinkoxyd über 450° an.

Zerfall geleitet wurde, wenn auch die von uns in dieser Beziehung durchgeführten Variationen in qualitativer Beziehung an dem Endergebnis nichts geändert haben.

Zuletzt sei es uns erlaubt, auch an dieser Stelle dem Herrn Präsidenten Dr. PREISS, Prag, und Gen.-Dir. Dr. M. MAYER, Aussig, für eine großzügige Unterstützung unseres Instituts herzlichst zu danken, wodurch uns die Möglichkeit einer Fortführung unserer wissenschaftlichen Arbeiten wieder für einige Zeit gesichert wurde.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1932.

Über Nichtmetall-Halogenverbindungen

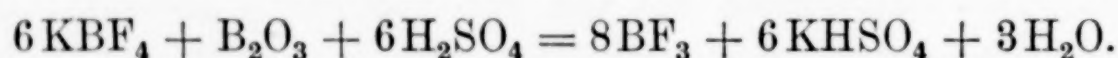
III. Sättigungsdrucke des Bortrifluorids¹⁾

Von E. POHLAND und W. HARLOS.

Sättigungsdrucke des Bortrifluorids sind bisher nur oberhalb des Siedepunktes von M. FARADAY²⁾ mit mäßiger Genauigkeit gemessen worden.³⁾

Reindarstellung des Bortrifluorids

Borfluorid läßt sich nach H. SCHIFF⁴⁾ aus Borsäure, Kaliumborfluorid und konz. Schwefelsäure darstellen. Schon bei schwachem Erwärmen wird ein regelmäßiger Gasstrom von Borfluorid entwickelt, wohl im wesentlichen nach der Gleichung:



An Verunreinigungen können außer Fluorwasserstoff noch auftreten Siliciumfluorid und Kohlendioxyd. Fluorwasserstoff läßt sich leicht, Kohlendioxyd schon schwieriger durch fraktionierte Destillation entfernen; Siliciumfluorid ist dagegen nur unter erheblichem Aufwand von Arbeit und Zeit abzutrennen, kieselsäurefreie Ausgangskemikalien sind zur Reindarstellung des Borfluorids unerläßlich.

Die Entwicklung erfolgte in einem Bleigefäß (Verschluß durch einen auflötbaren Bleideckel mit Kupferableitungsrohr), das Gas wurde in einem Kupfer-U-Rohr kondensiert und durch trockenes Natriumfluorid vom Fluorwasserstoff befreit. Dabei wurde gleichzeitig ein Teil des Borfluorids gebunden, eine Erscheinung, die eine weitere Bearbeitung verdient.

¹⁾ E. POHLAND, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 282.

²⁾ M. FARADAY, Phil. Trans. **135** (1845), 162.

³⁾ Nach Niederschrift der Arbeit, die in der Zeit vom November 1929 bis Juli 1930 durchgeführt wurde, erschien eine Veröffentlichung von O. RUFF und Mitarbeitern, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932) 59, über den gleichen Gegenstand, deren Ergebnisse mit den unsrigen praktisch übereinstimmen.

⁴⁾ H. SCHIFF, Ann. Suppl. V (1867), 172.

Das Borfluorid wurde nunmehr in eine trockene Glasapparatur¹⁾ gebracht und dort der fraktionierten Destillation und Kondensation²⁾ unterworfen. Zweckmäßig wurde die Substanz dabei gerade auf Schmelztemperatur gehalten, das abdampfende Borfluorid strömte durch ein kleines Quecksilber-U-Manometer in einen 5-l-Kolben, bis Sättigungsdruck erreicht war. Kolben und Schmelzgefäß wurden dann voneinander getrennt, das Gas in einem U-Rohr der Apparatur kondensiert und das Verfahren wiederholt, bis eine genügende Menge Borfluorid gesammelt worden war.

Als Vergleichspräparat wurde nach RUFF³⁾ Borfluorid aus dem leichter siliciumfrei zu erhaltenden Borchlorid und Silbersubfluorid [nach SCHOLDER⁴⁾] dargestellt. Die Reaktion wurde in einem Kupferrohr durchgeführt, unverbrauchtes Borchlorid ließ sich durch fraktionierte Destillation leicht entfernen. Die Sättigungsdrucke beider Präparate stimmten völlig überein.

Ein Kriterium für die Reinheit des benutzten Borfluorids⁵⁾ bietet die Reaktion mit Cyanwasserstoff. Da Borbromid mit Cyanwasserstoff eine Additionsverbindung liefert, Siliciumbromid dagegen nicht⁶⁾, so war anzunehmen, daß die Fluoride sich ähnlich verhalten würden. Unsere Vermutung wurde bestätigt: Siliciumfluorid reagiert mit Cyanwasserstoff nicht, wohl aber bildet sich aus Borfluorid und Cyanwasserstoff eine weiße, flüchtige Substanz, die bei -120° keinen Dampfdruck mehr besitzt. Läßt man gleiche Volumina BF_3 und HCN aufeinander einwirken, so darf bei Kühlung auf -120° kein Druck mehr bemerkbar sein; enthält das Borfluorid Siliciumfluorid, so läßt sich das Siliciumfluorid am Dampfdruck leicht erkennen.

BF_3HCN kristallisiert in doppelbrechenden Rhomben oder Säulen mit symmetrischer bzw. grader Auslöschung; es schmilzt unter Druck bei 40° . Längere Lichteinwirkung zersetzt unter Braunfärbung, an

¹⁾ Ähnlich der Apparatur in I, l. c.

²⁾ Um Badtemperaturen festlegen zu können, maßen wir Dampfspannungen vom Siliciumfluorid; wir sehen von einer ausführlichen Veröffentlichung ab, da inzwischen hierüber Arbeiten von O. RUFF u. E. ASCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 413 und W. I. PATNODE u. J. PAPISH, Journ. of physical Chem. **34** (1930), 1494 erschienen sind.

³⁾ O. RUFF, Die Chemie des Fluors. Springer, 1920, 38.

⁴⁾ R. SCHOLDER u. K. TRAULSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 57.

⁵⁾ Der analytische Nachweis von Kieselsäure im Hydrolysenprodukt (und die Durchführung der Hydrolyse selbst) neben Borsäure, Fluorwasserstoffsäure, Borfluorwasserstoffsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure begegnet Schwierigkeiten.

⁶⁾ I, l. c. und II, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 285.

der Luft verflüchtigt sich die Substanz rasch unter starker Rauchentwicklung. Im Gaszustand bei Zimmertemperatur ist das BF_3HCN völlig dissoziiert, wie eine Molekulargewichtsbestimmung durch Messen der Dampfdichte zeigte. Der Dissoziationsdruck beträgt bei 0° 106 mm, bei 19° 402 mm.

Messung der Sättigungsdrucke

Die Meßanordnung wurde so getroffen, daß die Substanz in einem dünnwandigen Meßröhrchen durch ein Kältebad auf die gewünschte, konstante Temperatur gebracht und der sich einstellende Sättigungsdruck an einem Manometer abgelesen wurde. Die Temperaturen wurden mit Tensionsthermometern nach Stock auf $1/10^\circ$ genau gemessen. Die folgende Tabelle gibt aus der großen Zahl der Messungen einen Teil wieder.

BF ₃ , fest								
<i>T</i>	127,8°	129,1	131,4	134,0	138,9	140,5	142,3	143,4
<i>t</i>	-145,4°	-144,1	-141,8	-139,2	-134,3	-132,7	-130,9	-129,8
<i>p</i> (gem.)	5,0	6,3	9,5	14,8	29,0	36,2	47,3	54,7
<i>p</i> (ber.)	5,0	6,2	9,2	13,9	29,0	36,5	47,0	54,7

BF ₃ , flüssig								
<i>T</i>	145,9°	148,0	151,1	152,7	154,5	155,4	156,1	159,2
<i>t</i>	-127,3°	-125,2	-122,1	-120,5	-118,7	-117,8	-117,1	-114,0
<i>p</i> (gem.)	70,1	87,3	118,6	138,1	166,2	177,9	196,2	253,8
<i>p</i> (ber.)	69,8	87,2	119,6	139,9	166,0	180,6	192,6	254,0

<i>T</i>	160,8°	163,2	166,5	167,9	170,3
<i>t</i>	-112,4°	-110,0	-106,7	-105,3	-102,9
<i>p</i> (gem.)	291,6	355,1	462,0	513,8	615,1
<i>p</i> (ber.)	291,4	355,7	462,2	514,3	614,5

Der thermische Gang der Sättigungsdrucke für den festen und für den flüssigen Zustand wird durch die folgenden Dampfdruckgleichungen hinreichend genau wiedergegeben.

$$\log p \text{ fest} = -1176,6/T + 1,75 \log T - 0,0032084 T + 6,6293$$

$$\log p \text{ flüssig} = -1174,4/T + 1,75 \log T - 0,013350 T + 8,0536$$

Aus einer Näherungsformel nach NERNST wurde die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt zu 4,34 kcal, die Verdampfungswärme beim Siedepunkt zu 4,52 kcal bestimmt. Der TROUTON'sche Quotient wird 26,1.¹⁾

Extrapolierter Siedepunkt: $-99,9^\circ$; MOISSAN²⁾ gibt -101° und -99° an.

¹⁾ SiF_4 : 25,1; W. I. PATNODE u. J. PAPISH, l. c.

²⁾ H. MOISSAN, Compt. rend. 139 (1904), 711.

Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde das Borfluorid in dünnwandigen Kapillarröhrchen verfestigt, es beginnt bei -130° zu sintern und schmilzt bei -128° . Borfluorid erstarrt in spitzen, doppelbrechenden Nadeln; eine Einordnung in ein bestimmtes Kristallsystem war nicht möglich.

Zusammenfassung

Bortrifluorid wird nach verschiedenen Verfahren rein dargestellt, Sättigungsdrucke werden gemessen, Schmelz- und Siedepunkt bestimmt. Die flüchtige Verbindung $\text{BF}_3 \cdot \text{HCN}$ wird beschrieben und durch Dissoziationsdrucke charakterisiert.

Der Karlsruher Hochschulvereinigung danken wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit.

Anmerkung bei der Korrektur: Dem lebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn W. BILTZ verdanken wir Einsicht in eine demnächst erscheinende Arbeit von W. BILTZ u. Mitarbeitern: Tieftemperaturdichten kristallisierten Fluorwasserstoffs und einiger kristallisierter Fluoride, in der u. a. auch Sättigungsdrucke des Borfluorids angegeben werden. Die im Bereich mittlerer und hoher Drucke durchgeführten Messungen stimmen mit den unsrigen meist völlig überein, einige wenige Werte liegen etwas unter den unsrigen, während die RUFF'schen Dampfspannungen im angegebenen Bereich etwas oberhalb unserer Messungen liegen.

Karlsruhe i. B., Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1932.

Röst- und Reduktionsverhalten von Spateisensteinen

Von JOSEF KLÄRDING

Mit 4 Figuren im Text

Wie in einer früheren Arbeit¹⁾ dargetan, ergibt die mikroskopische Untersuchung eines Siegerländer Spateisensteins gängiger chemischer Zusammensetzung (vgl. Tabelle 1) Quarz und Eisencarbonat. Mangan und Magnesium sind einzeln durch einfache mineralogische Analyse

Tabelle 1

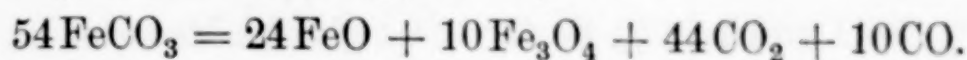
Nr.	Bezeichnung	Fundort	Chemische Zusammensetzung in Gew.-%									
			Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cu	S
1	Spateisenstein	Neunkirchen, Siegerland										
	a) roh, bei 200° getrocknet		37,87	47,77	1,06							
	b) geröstet im Vakuum		55,73	40,02	35,2	13,68	7,39		0,51	3,75	Sp	
2	Rostspat phosphor- und tonerdearm	Lucainena, Spanien	59,71	20,1	63,04	6,2	3,18	0,80	1,74	5,05	Sp	
3	Rostspat phosphor- und tonerdehaltig	Gouvix, Normandie	43,65	15,4	45,31	0,89	21,86	10,37	4,42	1,80		
4	Kupferspat	Grube Große Burg, Neunkirchen Krs. Siegen	47,09			13,7	6,14	0,66	0,7	2,9	8,04	5,4

nicht nachzuweisen, da sie mit dem Eisen als Carbonate isomorph gemischt sind. Nach dem Rösten ist die Struktur des Spateisensteins vollständig verändert wie die rein äußerliche Betrachtung und die mikroskopische Beobachtung zeigt. Bereits früher ist häufiger versucht worden, den Röstvorgang zu klären und eine Beziehung anzugeben zwischen Gasabgabe des Spats und Zusammensetzung des Röstguts insbesondere hinsichtlich seines Eisensauerstoffgehalts. F. DUFTSCHMID²⁾ errechnete aus Röstprodukten eines Spats, den er

¹⁾ J. KLÄRDING, Reduktionscharakteristik einiger Eisenerze, Arch. Eisenhüttenw. 1931, 129/138.

²⁾ F. DUFTSCHMID, Berg- u. Hüttenm. Jahrb. d. Mont. Hochsch. Leoben 1924, H. 4, 35.

im Stickstoffstrom, also unter Ausschluß chemisch wirkender Gase erhitzte, folgende Reaktionsgleichung:



Als verbleibender Rückstand ist $3,4\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ angegeben. Eine Reihe älterer Forscher, die Spateisenstein im geschlossenen Gefäß glühten, erhielten schwankende $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse im Röstgut.¹⁾

Folgende Ausführung hat den Zweck, die Vorgänge beim Rösten von Spateisensteinen dem Stande neuerer Forschung entsprechend zu deuten. Es sei hier davon abgesehen, den Einfluß der Schnelligkeit des Abpumpens der Röstgase und der Rösttemperatur auf den Oxydationsgrad des Rösterzes zu beschreiben. Diese Verhältnisse sollen in einer besonderen Arbeit erläutert werden. Die untersuchten Spateisensteine wurden daher alle in gleicher Weise abgeröstet.

Beim Erhitzen von Spateisenstein wird Kohlensäure frei unter Spaltung der Carbonate des Eisens, des Calciums, Mangans und Magnesiums. Es entsteht vermutlich intermediär zunächst reines Eisenoxydul neben den Oxyden der anderen, Kohlensäure abgebenden Begleitelemente. Ebenso wie DUFTSCHMID konnte ich beim Abrösten von verschiedenen Spateisensteinen wechselnder chemischer Zusammensetzung unter Luftabschluß neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd feststellen. Kohlensäure reagiert also mit dem Eisenoxydul des Röst-

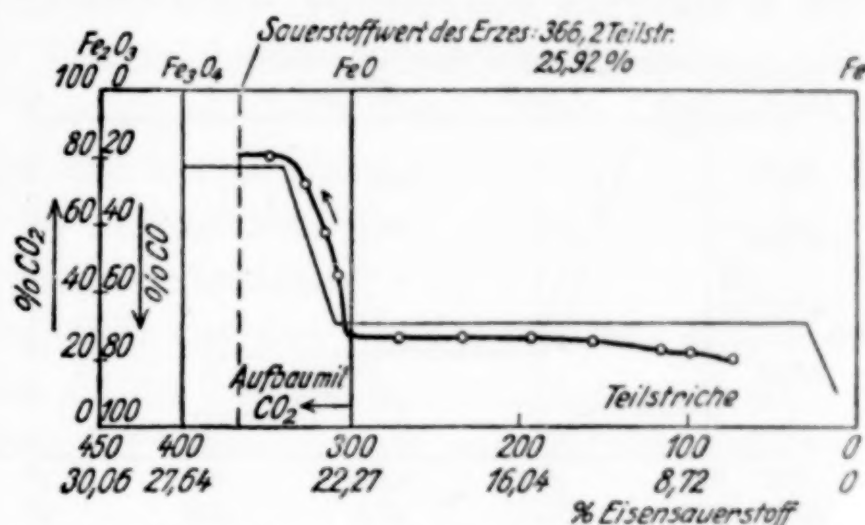


Fig. 1. Reduktions-Oxydationsgleichgewichtskurve des Spateisensteines Neunkirchen, Siegerland Versuchstemperatur 900° C

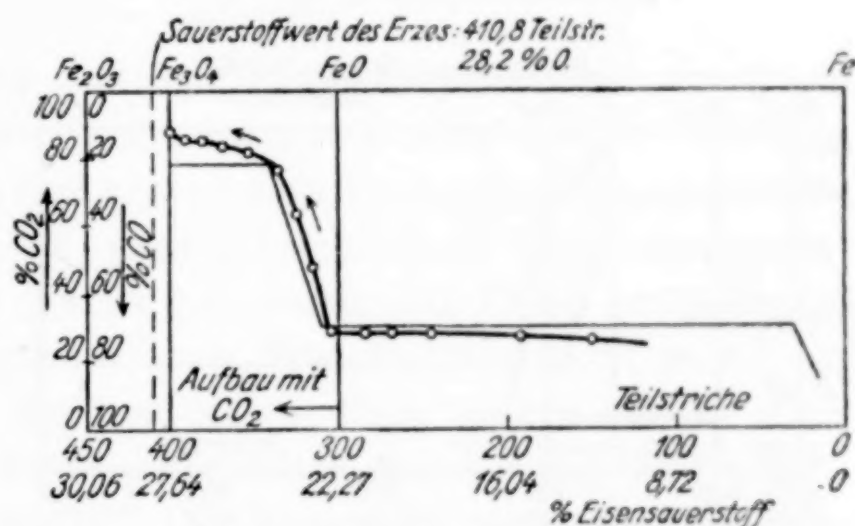


Fig. 2. Reduktions-Oxydationsgleichgewichtskurve Spateisenstein, Lucainena, Spanien Versuchstemperatur 900° C

¹⁾ l. c., ad. 2.

gutes unter Reduktion zu Kohlenoxyd. Z. B. enthält der getrocknete Rohspat Siegerland (vgl. Tabelle 1) 37,87% Gesamteisen in Form von 47,92% FeO und 1,06% Fe₂O₃. Das gleiche Material im Vakuum unter Luftabschluß abgeröstet, enthält: 55,73% Gesamteisen in Form von 40,02% FeO und 35,2% Fe₂O₃. Aus dem höheren Fe₂O₃-Gehalt der unter Luftabschluß abgerösteten Probe muß gefolgert werden, daß die abgegebene Kohlensäure das Eisenoxydul höher oxydiert hat.

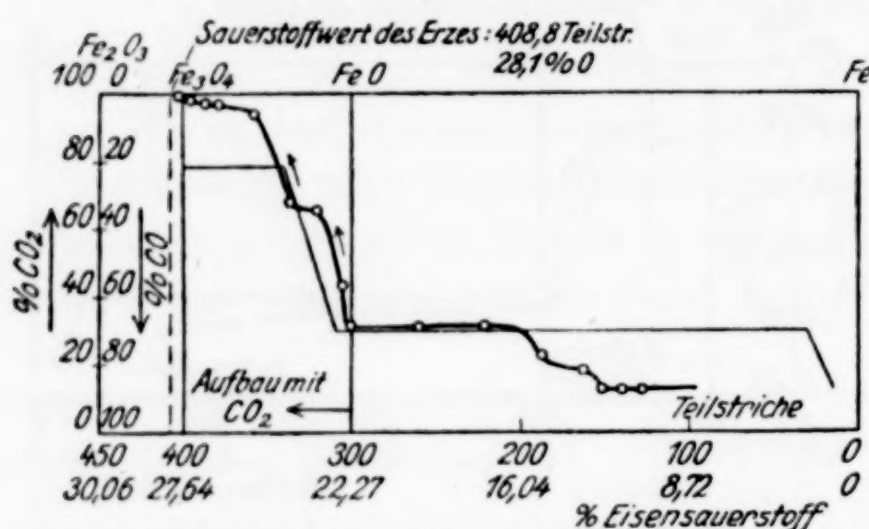


Fig. 3. Reduktions-Oxydationsgleichgewichtskurve
Spateisenstein, Gouvix, Normandie
Versuchstemperatur 900° C

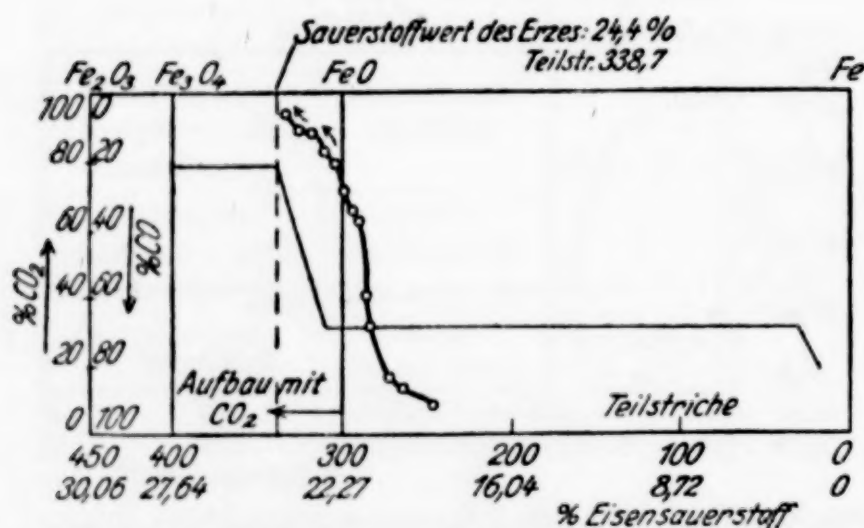
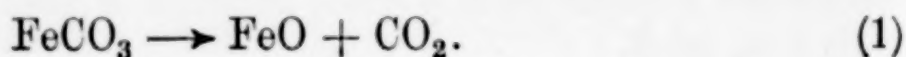


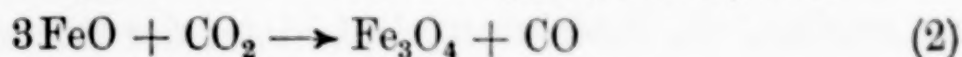
Fig. 4. Reduktions-Oxydationsgleichgewichtskurve
Kupferspat, Grube Große Burg, Neunkirchen
Kreis Siegen. Versuchstemperatur 900° C

für jedes Erz verschieden aus. Nach den Arbeiten von R. SCHENCK und seinen Mitarbeitern lassen sich aus dem Abbau-schaubild auf die Reaktion der Eisenoxyde mit Fremdoxyden Schlüsse ziehen. Die Umsetzungsverhältnisse von Kohlenoxyd zu Kohlensäure lassen sich eindeutig an Hand der erhaltenen Kurven erläutern. Nach der Dissoziation enthält das Röstgut zunächst in der ersten Phase des Prozesses FeO.

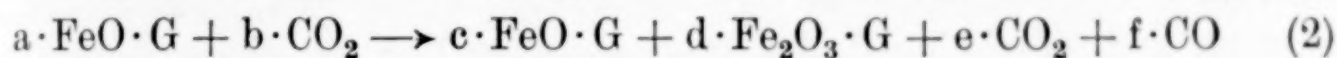
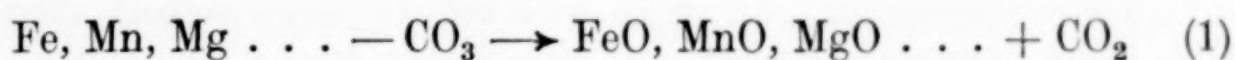


Die chemische Analyse, insbesondere die Eisenoxydul- und die Eisenoxydbestimmung gibt keinen Aufschluß über die Art der Bindung der einzelnen Eisenoxyde. Die mineralogische Analyse des Röstgutes bereitet einige Schwierigkeiten, da die Auswahl unter den zu prüfenden Mineralien je nach den Beimengungen zu groß ist. Mit gutem Erfolge wurde die Methode des isothermen Abbaues zum Studium der Röstvorgänge verwandt. Das zu untersuchende Präparat wird dabei mit abgemessenen Mengen Kohlenoxyd reduziert. Diese Abbauschau-bilder sehen

Dieses FeO wird im weiteren Reaktionsverlauf (oder gleichzeitig, was für unsere Betrachtung jedoch keine Rolle spielt) aufoxydiert.



und zwar, wie das Reduktions-Oxydationsgleichgewichtsschaubild zeigt, nach Maßgabe des Kurvenverlaufs. Die stöchiometrischen Verhältnisse bei dieser Reaktion sind abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Spats. Die Oxydationsreaktion geht also in den Schaubildern von der bei Eisenoxydul (Teilstrich 300) liegenden Vertikalen aus in Richtung der angedeuteten Pfeile. Die abgespaltene Kohlensäure oxydiert ein Erz um so kräftiger, je tiefer die Gleichgewichtskurve verläuft. Es wird alsdann mehr Kohlenoxyd gebildet. So sinkt z. B. die Oxydationsmöglichkeit von Erz 1—4. Mit der gleichen Kohlensäuremenge läßt sich Erz 1 und 2 von FeO aus höher oxydieren als die anderen, da die Umsetzung zu Kohlenoxyd größer ist. Die Reaktionsgleichungen müssen daher wie folgt geschrieben werden:



G = Gangart

Die von DUFTSCHMID aus den Reaktionsprodukten errechnete Formel für den Reaktionsverlauf bezieht sich nach unseren Versuchen nur auf das eine gegebene und untersuchte Erz bestimmter chemischer Analyse. Es folgt aus der phasentheoretischen Betrachtung des Oxydationsverlaufes, daß jeweils eine bestimmte Phase reagiert, daß das Eisenoxydul bei Gegenwart von Fremdoxyden nicht zu reinem Magnetit oxydiert wird; denn in diesem Falle müßte das für diese Phase charakteristische CO/CO₂ Verhältnis für den bei 900° durchgeführten Versuch bei etwa 78% CO₂ liegen. Es bilden sich vielmehr Spinelle bzw. isomorphe Mischungen von MnO/FeO in Fe₃O₄ z. B. bei Erz 1 bzw. 2. Bei Erz 3 entsteht zuletzt neben Eisenglanz Hypersthen (Fe, Mg)SiO₃ u. a. vgl. mikroskopische Untersuchungen l. c. [†]), S. 137). Die Angabe des FeO/Fe₂O₃-Verhältnisses im Röstgut besagt also nichts über die am Aufbau beteiligten Kristallarten, vielmehr ist die Bindung der Eisenoxyde, sei es nun, daß diese mit der Gangart eine chemische Verbindung oder eine feste Lösung eingegangen sind, maßgebend. Diese Betrachtungen gelten auch dann, wenn das Gleichgewicht, wie im technischen Betriebe, nicht erreicht wird, bei einigermaßen gleicher Verteilung von Eisenoxyd und Gangart. Die Kurven demonstrieren ferner das Verhalten bei der direkten Reduktion. Die untersuchten

Spate sind für diesen Reduktionsprozeß wenig geeignet. Bei gleichzeitiger Röstung und Reduktion tritt, nach den Abbauschaubildern zu urteilen, die Reduktion leicht hinter der Röstung zurück. Das jeweilige CO/CO_2 -Verhältnis in der Gasphase, das noch eine Reduktion zuläßt, wird ja von der Kurve angegeben. Das Gas wirkt reduzierend bei einem Kohlenoxydgehalt größer als der Gleichgewichtswert, den die Kurve angibt und oxydierend bei kleinerem Gehalt. Bei dem schwefelhaltigen Eisenerz (vgl. Probe 4) ist anzunehmen, daß der Schwefel das Eisenoxyd noch weiter reduziert. Für diesen Fall ist in dem Schaubild in Wirklichkeit das Verhältnis von $(\text{CO}_2 + \text{SO}_2)/\text{CO}$ aufgezeichnet. (CO_2 wurde durch Absorption in Kalilauge, die auch SO_2 absorbiert, gemessen). Durch diese Überlagerung oder aber infolge des ungenauen Sauerstoffwertes, der bei Gegenwart von Schwefel aus der Differenz der Summe aller Erzbestandteile gegen 100 ermittelt wurde, verläuft die Kurve bereits bei höheren CO_2 -Gehalten als 30% in das FeO-Fe -Gebiet. Das Erz ist schwer zu reduzieren, trotz des hohen Kupfergehaltes, der eine leichtere Reduzierbarkeit vermuten läßt. Das Tonerdeschiffchen der reduzierten Probe war vollkommen zerstört und anscheinend das geschmolzene FeS in dieses hineingedrungen. Der Schwefel erniedrigt den Schmelzpunkt dieses Erzes und erschwert dadurch die Reduktion, von der nur die nicht eingeschmolzenen Partien erfaßt werden. Den Einfluß von Schwefel auf die direkte Reduktion von Eisenerzen zu klären, ist Gegenstand einer besonderen Arbeit.

Münster, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1932.

Über die Einwirkung von Kohle auf gelöste Schwermetalle, insbesondere auf Platinchlorid

VON ERICH HEYMANN

Durch die Untersuchungen von O. RUFF, F. EBERT und F. LUFT¹⁾ ist festgestellt worden, daß gereinigte Adsorptionskohle imstande ist, in Wasser gelöste Gold- und Silbersalze zu Metallen, Merkurisalze (z. B. HgCl_2) zu Merkursalzen (z. B. Hg_2Cl_2) zu reduzieren. Kurze Zeit darauf zeigte der Verfasser²⁾ gemeinsam mit K. SALOMON und R. KIEFFER, daß auch in Wasser gelöste Eisen-3-Salze bei Zimmertemperatur durch Kohle zu Eisen-2-Salzen reduziert werden, und vor allem wurde der Nachweis geführt, daß alle diese Reduktionswirkungen dem Kohlenstoff selbst und nicht etwa wasserstoff- oder sauerstoffhaltigen Verbindungen dieses Elements zuzuschreiben sind; denn auch reiner Kohlenstoff, der nach einem Verfahren von G. TAMMANN³⁾ aus Tetrachlorkohlenstoff und Quecksilber hergestellt wurde, zeigte diese Reduktionswirkungen in gleichem Maße.

Nach diesen Befunden war zu erwarten, daß Platinverbindungen in wäßriger Lösung durch Kohle ebenfalls zu metallischem Platin reduziert werden. In scheinbarem Widerspruch zu dieser Erwartung steht der in einer Patentanmeldung von H. WÖLBLING⁴⁾ ausgesprochene Befund, wonach aus schwach salzsauren Lösungen von Platinchlorid dieses durch Adsorption an Kohle gebunden wird, durch starke Salzsäure jedoch wieder auswaschbar ist.

Um den Tatbestand aufzuklären, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, von denen hier nur einige typische wiedergegeben werden. Es gelangte eine durch Behandeln mit Salzsäure, Flußsäure und Auswaschen mit Wasser hochgereinigte und bei 900° im Vakuum geglühte Buchenholzkohle (Herstellungsvorschrift vgl. in der eingangs zitierten Publikation) zur Anwendung. Zunächst konnte der Befund von

¹⁾ O. RUFF, F. EBERT u. F. LUFT, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 49.

²⁾ E. HEYMANN, K. SALOMON u. R. KIEFFER, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 97.

³⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1921), 145.

⁴⁾ H. WÖLBLING, 1929.

WÖBLING bestätigt werden, wenigstens was die Tatsache der Bindung des Platins durch die Kohle und seine Auswaschbarkeit durch konzentrierte Salzsäure anbetrifft. Es zeigte sich jedoch sofort, daß das Platinchlorid oder richtiger die Dihydroxo-tetrachloroplatinsäure $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ nicht molekular adsorbiert wird, es findet vielmehr eine hydrolytische Adsorption statt. Denn nach der Adsorption ist zwar das ganze Platin aus der Lösung verschwunden, es bleiben jedoch in der Lösung etwa $\frac{3}{5}$ des Chlors als Salzsäure zurück: In einem Versuch z. B. wurden 50 cm^3 einer Platinchloridlösung, die $0,012\text{ mMol}$ Platin [bei der Analyse wurde das Platin durch Reduktion mit Ameisensäure¹⁾ gefällt] und $0,048\text{ mMol}$ Chlor enthielten mit 1 g Kohle 18 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Im Filtrat fanden sich nur Spuren Platin, aber $0,030\text{ mMol}$ Salzsäure. Der Kohle, die also $0,012\text{ mMol}$ Platin aufgenommen hatte, konnte durch Auswaschen mit Wasser kein Platin entzogen werden. Dagegen konnten durch Behandeln mit kalter konzentrierter Salzsäure — diese wurde durch die aus einem Glasfiliertiegel befindliche Kohle unter möglichstem Luftabschluß sehr langsam hindurchfiltriert — $0,011\text{ mMol}$ Platin von der Kohle entfernt werden, während $0,001\text{ mMol}$ erst durch Königswasser entfernbare waren. Es ist somit sichergestellt, daß bei gewöhnlicher Temperatur keine (oder jedenfalls nur eine minimale) Reduktion zu metallischem Platin stattgefunden hat, daß also das Platin in oxydischer Form auf der Kohle sitzt. Eine Stütze für die Auffassung als hydrolytische Adsorption ist auch darin zu erblicken, daß der Lösung durch Kohle um so weniger Platin entzogen wird, je saurer sie ist. Während z. B. eine Platinchloridlösung in Wasser nach dem Behandeln mit Kohle (1 g auf 50 cm^3 Lösung) praktisch kein Platin mehr enthält, enthält eine Platinchloridlösung in $n/20$ -Salzsäure nach dem Behandeln mit Kohle noch etwa $0,0006\text{ mMol}$ Platin (d. i. 5%); eine Platinchloridlösung in $n/1$ -Salzsäure enthält nach dem Behandeln mit Kohle etwa $0,0012\text{ mMol}$ Platin (d. i. 10%). Gestützt wird diese Annahme weiterhin durch Versuche, das auf der Kohle sitzende Platinoxyd durch Natronlauge auszuwaschen. Mit heißer 20% iger Natronlauge gelingt es immerhin etwa $0,04\text{ mMol}$ Platin (d. i. 33%) von der Kohle zu entfernen.

Ist somit das Vorliegen einer hydrolytischen Adsorption, also eine stärkere Adsorption des Metalloxyds als der Säure durch die Versuche bewiesen, so soll doch nicht verschwiegen werden, daß eine Adsorption der positiv geladenen Metalloxydteilchen durch die positiv

¹⁾ W. D. TREADWELL, Lehrb. d. analyt. Chemie, 9. Aufl., 2, 225.

geladenen Kohleteilchen — nach FRUMKIN¹⁾ und Mitarbeitern ist eine im Vakuum entgaste und nachher mit der Luft in Berührung gebrachte Kohle positiv geladen — dem Verständnis gewisse Schwierigkeiten bereitet. Denn aus Lösungen von Metallsalzen mit leicht löslichen Hydrolysenprodukten wird durch eine positiv geladene Kohle umgekehrt die Säure stärker adsorbiert als die Base [BARTELL und MILLER²⁾, FRUMKIN]. Die Ursache, daß im vorliegenden Fall das Metalloxyd stärker adsorbiert wird, dürfte mit dessen Schwerlöslichkeit zusammenhängen. Es ist hierfür von Wichtigkeit, daß verdünnte Lösungen von Platinchlorid ($\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$) nicht im Gleichgewicht sind, sondern nach KOHLRAUSCH³⁾ einer fortschreitenden hydrolytischen Zersetzung unterliegen, welche über verschiedene chlorärmere Zwischenprodukte schließlich zu einem hochdispersen, sehr wahrscheinlich vorwiegend oxydischen Endprodukt (möglicherweise $\text{Pt}(\text{OH})_4$) führt; es handelt sich hierbei also um einen der langsamen Eisenchloridhydrolyse⁴⁾ ähnlichen Fall. Für die vorliegenden Untersuchungen ist nun die Feststellung KOHLRAUSCH's von Wichtigkeit, daß die Platinchloridhydrolyse durch rauhe Oberflächen, sowie besonders durch großoberflächige Gebilde, wie z. B. fein verteiltes Platin stark beschleunigt wird. Die hydrolytische Adsorption an Kohle in Platinchloridlösungen dürfte also in der Weise zustande kommen, daß die Kohle die Platinchloridhydrolyse beschleunigt, wobei die Kohlepartikelchen als Koagulationskeime für die hochdispersen Platinoxidteilchen wirken. Hierdurch wird das Gleichgewicht immer weiter im Sinn einer vollständigen Hydrolyse verschoben und das Oxyd setzt sich an der Kohle fest; daß daneben auch etwas Salzsäure adsorbiert wird, ist nicht erstaunlich. Da nach den Untersuchungen von KOHLRAUSCH Lösungen von H_2PtCl_6 dieselben Erscheinungen zeigen, dürfte auch die hydrolytische Adsorption aus salzsauren Lösungen von Platinchlorid in prinzipiell ähnlicher Weise verlaufen.

Von den mit Platinchloridlösungen behandelten Kohlen wurden Debye-Scherreraufnahmen gemacht. Diese wurden im Metallaboratorium der Metallgesellschaft A.-G. angefertigt, wofür ich auch an dieser Stelle dem Vorsteher dieses Laboratoriums, Herrn Prof. SACHS

¹⁾ A. FRUMKIN mit B. BRUNS, R. BURSTIN u. D. LEWRASKOJA, Z. phys. Chem. **141** (1929), 141, 158, 219; **150** (1930), 421.

²⁾ F. E. BARTELL u. E. I. MILLER, Journ. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 1110.

³⁾ F. KOHLRAUSCH, Z. phys. Chem. **33** (1900), 267.

⁴⁾ E. HEYMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 18.

meinen besten Dank ausspreche. Die Durchführung der Röntgenuntersuchung lag in der Hand von Herrn Dr. ERICH SCHUCH, dem ich ebenfalls zu großem Dank verpflichtet bin. Es wurde eine Kamera von 100 mm Durchmesser angewandt, die Bestrahlungsdauer betrug im allgemeinen 14—18 Stunden (Fe-Strahlung).

An und für sich ist das Auftreten charakteristischer Röntgeninterferenzen des adsorbierten Stoffs nicht unbedingt zu erwarten, da bei sehr dünnen Adsorptionsschichten, insbesondere unimolekularen, Röntgeninterferenzen nicht entstehen können. Doch haben RUFF, EBERT und LUFT (l. c.) gezeigt, daß die mit Silber- und Goldsalzlösungen behandelten Kohlen die Röntgendiagramme der Metalle zeigen, daß also hier das durch Reduktion entstandene Metall nicht homogen auf die Oberfläche verteilt ist, sondern an bestimmten Stellen in raumgittermäßig angeordneten Schichten auf der Kohle sitzt.

Unsere Kohle zeigte vor dem Versuch meist gar keine Linien, in seltenen Fällen andeutungsweise sehr wenige Linien von äußerst geringer Intensität, es war also bei der Aktivierung nur in geringem Ausmaß Graphitierung eingetreten. Aber auch nach der Behandlung mit der Platinchloridlösung traten keine Linien im Röntgenogramm auf, wobei es keinen Unterschied macht, ob die Kohle 1 Tag oder 1 Monat mit der Lösung geschüttelt wurde. Auch Kohlen, die wochenlang mit konzentrierten Platinchloridlösungen behandelt wurden und die nach der Adsorption 8 mMol Platin pro Gramm Kohle enthielten, zeigten keine Linien im Röntgenogramm, sondern nur eine diffuse Schwärzung; nur in einem Fall wurde ein Diagramm mit wenigen Linien von äußerst kleiner Intensität erhalten, die eine Zuordnung zu einem bestimmten Gitter nicht möglich machen. Das Platinoxid — um welches es sich dabei handelt, läßt sich wegen des negativen Befundes natürlich nicht entscheiden — sitzt also entweder in einer so dünnen Schicht auf der Kohle, daß keine Röntgeninterferenzen entstehen, oder falls an bestimmten Stellen Molekülanhäufungen vorliegen, müssen diese ungeordnet (amorph) sein. An und für sich ist das Nichtvorhandensein eines Liniendiagramms nicht erstaunlich, da auch bei der platinreichsten Kohle (8 mMol Platin pro Gramm Kohle) die adsorbierte Platinmenge nicht einmal ganz zur Ausbildung einer zusammenhängenden unimolekularen Schicht ausreicht; bei der Überschlagsrechnung wurde die innere Oberfläche der Kohle zu etwa 500 m² pro Gramm und der Abstand zwischen Platinatomen im Platinoxid von der Größenordnung 5—10 Å angenommen.

Behandelt man dagegen Platinchloridlösung längere Zeit (3 Wochen) bei 100° mit Kohle, so zeigt einmal das Röntgenogramm die Linien des metallischen Platins und die Intensitätsverhältnisse sind die gleichen wie im normalen Röntgendiagramm des Platins. Hiermit in gutem Einklang steht, daß einer so behandelten Kohle weder durch Salzsäure noch durch Natronlauge Platin entzogen werden kann. Bei der erhöhten Temperatur findet also Reduktion des Oxyds zu metallischem Platin in der Grenzfläche statt und dieses lagert sich an bestimmten Stellen zu Mikrokristallen¹⁾ zusammen. Die auch hinsichtlich der Intensität der Linien gute Übereinstimmung der erhaltenen Röntgendiagramme mit dem normalen Diagramm des Platins spricht dafür, daß Schichten, die eine unter dem Einfluß der Grenzfläche vom Normalzustand abweichende Orientierung aufweisen, wie sie von RUFF und seinen Mitarbeitern im System HgCl-Kohle gefunden wurde, im vorliegenden Fall nicht auftreten.

In der eingangs erwähnten Arbeit war die Annahme ausgesprochen worden, daß ganz allgemein der Reduktion der gelösten Edelmetallsalze durch Kohle eine hydrolytische Adsorption vorangehe. Diese dürfte in der Weise vor sich gehen, daß bei diesen in wäßriger Lösung schon etwas hydrolysierten Salzen die Metalloxydteilchen durch die Kohle adsorbiert werden, wodurch die Hydrolyse immer weiter fortschreitet, während die Säure teilweise in Lösung bleibt. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die Reduktion geringer wird, wenn die Lösungen sauer sind oder auch, wenn sich das Metall in komplexer Bindung befindet; denn in beiden Fällen wird der Hydrolysegrad verkleinert. Die Annahme, daß bei der Reduktion der gelösten Metallsalze primär hydrolytische Adsorption eintritt und erst nachher eine Reduktion in der Grenzfläche wird durch die vorliegenden Untersuchungen aufs beste gestützt. Während nämlich beim Behandeln von Kohle mit Silber- und Goldsalzlösungen die hydrolytisch adsorbierten Oxyde sofort zu Metall reduziert werden, so daß sie als intermediäre Reaktionsprodukte nur vermutet, aber nicht nachgewiesen werden können, geht bei den Platinsalzlösungen die Reduktion des primär adsorbierten Platinoxys durch Kohle bei gewöhnlicher Temperatur nur mit unendlich kleiner Geschwindigkeit vor sich. Erst bei 100° findet die Reduktion des Oxyds mit endlicher Geschwindigkeit statt, ein Befund, der mit der bekannten Tatsache,

¹⁾ Das Metall ist in so fein verteilter Form vorhanden, daß eine Drehung des Präparates während der Aufnahme nicht notwendig war.

daß die Reduktion von Platinverbindungen durch gelöste Reduktionsmittel schwieriger, d. h. wohl langsamer erfolgt als die von Goldverbindungen, in Parallele steht.

Zusammenfassung

Durch chemische und röntgenographische Untersuchung wird gezeigt, daß beim Behandeln von Platinchloridlösungen mit Kohle bei Zimmertemperatur zunächst eine hydrolytische Adsorption eines Platinoxids stattfindet; eine Reduktion zu metallischem Platin findet erst bei 100° statt.

Der Mechanismus der Reduktion von gelösten Edelmetallsalzen durch Kohle wird diskutiert.

Frankfurt a. M., *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Mai 1932.

Zur Frage der osmotischen (permutoiden) Bindung des Wassers in Oxydhydraten und ähnlichen Verbindungen

VON ERICH HEYMANN

Mit einer Figur im Text

I.

G. F. HÜTTIG hat kürzlich¹⁾ eine zusammenfassende Darstellung über die verschiedenen Arten der Wasserbindung, insbesondere in Oxydhydratgelen gegeben und hierbei besonderes Augenmerk auf eine Reihe von (vorwiegend nicht gealterten) Gelen gerichtet, deren Bestandteile in der Mehrzahl der Fälle völlig ungeordnet sind, die aber unter Umständen auch kristalline Bausteine besitzen können, in denen jedoch das Wasser sich an dem Aufbau des Kristallgitters nicht beteiligt; eventuell vorhandene Linien im Röntgenogramm ändern sich bei der Entwässerung nicht. Weiterhin ist charakteristisch für diese Gele, daß sie bei isobarer Entwässerung ihr Wasser nicht bei einer bestimmten Temperatur (wie kristallisierte Hydrate definierter Zusammensetzung) oder innerhalb eines Temperaturintervalls (wie bei Mischkristallbildung zwischen zwei Hydratstufen) abgeben. Vielmehr wird das Wasser bei Temperaturerhöhung kontinuierlich abgegeben. Aus den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen und der eigentümlichen kontinuierlichen Wasserabgabe kann gefolgert werden, daß das Wasser nicht an bestimmten Stellen gebunden, sondern mehr oder weniger freibeweglich zwischen den Molekülen bzw. Aggregaten des Metalloxyds vorliegt.

Der bei der isobaren Entwässerung dieser Gele mit steigender Temperatur sich ergebende sehr charakteristische kontinuierliche Kurvenverlauf kann, wie HÜTTIG als erster gezeigt hat, durch die Gleichung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{K}{n'} \quad (1)$$

dargestellt werden; es ist hierin p der Wasserdampfdruck des Gels bei einer bestimmten Temperatur, p_0 der Dampfdruck des reinen Wassers bei derselben Temperatur, n' die Anzahl Mole Wasser, die bei

¹⁾ G. F. HÜTTIG, Koll.-Ztschr. 58 (1932), 44; weitere Literatur daselbst.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 207.

der betreffenden Entwässerungsstufe auf ein (formelmäßiges) Mol Metalloxyd fallen. K ist eine Konstante, welche bisweilen annähernd gleich 1, in der Regel aber größer als 1 ist.

Die formale Analogie zwischen dieser Gleichung und dem RAOULT'schen Gesetz

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{n}{n'}, \quad (2)$$

wobei n die Anzahl der Mole des gelösten Stoffes und n' die Anzahl der Mole des Lösungsmittels bedeutet, hat HÜTTIG¹⁾ veranlaßt, als Ursache für die Wasserbindung in diesen Gelen den osmotischen Druck anzusehen und in diesen Systemen die Gültigkeit der VAN'T HOFF'schen Gesetze anzunehmen. Man hätte dann das Wasser des Gels als Lösungsmittel, das Metalloxyd (Me_xO_y) als gelösten Stoff aufzufassen.²⁾ HÜTTIG bezeichnet diese Art der Wasserbindung als osmotische Wasserbindung.

II.

Die Auffassung eines derartigen Gels als eines osmotischen Systems und insbesondere die Anwendung der idealen osmotischen Gesetze auf die Gleichgewichte in einem solchen System ist nicht unbedenklich. Es sei aber vorweg betont, daß sowohl HÜTTIG, als auch A. SIMON³⁾, der ebenfalls zahlreiche derartige Systeme untersucht hat, sich der Gültigkeitsgrenzen dieser Gesetze sehr wohl bewußt gewesen sind. Wenn daher im folgenden einige Bemerkungen über die osmotische Bindung gemacht werden, so bezwecken sie lediglich, auf einige Gesichtspunkte hinzuweisen, welche bisher weniger berücksichtigt worden sind; der große heuristische Wert der HÜTTIG'schen Betrachtungsweise und die hierdurch gegebenen Klassifizierungsmöglichkeiten sollen und können damit keineswegs verkleinert werden.

Es soll zunächst unerörtert bleiben, ob es zweckmäßig ist, in den vorliegenden Systemen, in denen die eine Komponente, nämlich der gelöste Stoff (Me_xO_y) nicht frei beweglich ist, mit dem Begriff des osmotischen Drucks zu arbeiten.⁴⁾ Jedenfalls wird man in diesen höchst konzentrierten Systemen $\text{Me}_x\text{O}_y\text{-H}_2\text{O}$ die Gültigkeit der idealen osmo-

¹⁾ G. F. HÜTTIG, Fortschritte der Chemie, Physik u. physik. Chemie Heft 18 (1924), 1.

²⁾ Über eine Begründung von Gleichung (1) auf Grund der Kapillartheorie vgl. SIMON u. THALER, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 113.

³⁾ Literatur vgl. bei HÜTTIG, l. c.

⁴⁾ Es sei daran erinnert, daß VAN'T HOFF [Z. phys. Chem. 5 (1890), 322] in festen Lösungen einen osmotischen Druck angenommen hat.

tischen Gesetze nicht erwarten dürfen. Diese haben nur dann Gültigkeit, wenn alle gelösten Moleküle in alle Teile des makroskopischen Volumens gleich oft hineinkommen, ohne sich gegenseitig zu stören [A. EINSTEIN¹⁾, K. F. HERZFELD²⁾]. Diese Bedingung wird im vorliegenden Fall einmal infolge des Mangels an freier Beweglichkeit der Metalloxydmoleküle nicht erfüllt; aber auch wenn diese Systeme nicht in Gelform sondern in Form von Lösungen ohne stärkere Formelastizität vorlägen, so sind die Konzentrationen doch durchweg so hoch, daß die Gültigkeit der unkorrigierten Gasgleichung keinesfalls zu erwarten ist.

In der Gleichung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{n}{n'}$$

müßte bei Gültigkeit der idealen Gasgesetze für ein System $\text{Me}_x\text{O}_y \cdot n'\text{H}_2\text{O}$ $n = 1$ sein. In der Tatsache, daß in der entsprechenden Gleichung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{K}{n'}$$

K einen anderen Wert als 1 besitzt, sieht HÜTTIG die Wirkung assoziierender oder dissoziierender Kräfte. Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so würden K -Werte größer als 1, wie sie bisher fast stets gefunden wurden, auf eine Dissoziation des Metalloxyds schließen lassen!

HÜTTIG sucht diesen Widerspruch dadurch zu erklären, daß er auf die Möglichkeit hinweist, daß die Wassermoleküle sich zwischen die einzelnen Atome einlagern können, was sich wie eine Dissoziation des Metalloxyds auswirke. In diesem Fall wäre man aber genötigt anzunehmen, daß einzelne Atome oder Atomgruppen des Metalloxyds sich wie selbständige osmotisch wirksame Teilchen verhalten, eine Auffassung, welche schon aus energetischen Gründen abzulehnen ist. Es scheint mir vielmehr in der Unmöglichkeit, für den hohen Wert von K eine überzeugende Erklärung zu finden, ein wichtiger Hinweis dafür zu liegen, daß man die vorliegenden Versuchsergebnisse nicht mit Hilfe von Betrachtungen unter Zugrundelegung der idealen osmotischen Gesetze verstehen kann, auch wenn die Versuchsergebnisse sich formal durch einen Ansatz wiedergeben lassen, der dem RAOULTschen Gesetz analog ist.

Die Besonderheiten kondensierter Systeme können zweifellos nicht allein auf Grund der Wirkungen von Assoziationen bzw. von

¹⁾ A. EINSTEIN, Ann. Phys. 17 (1905), 553.

²⁾ MÜLLER POUILLETS, Handbuch d. Physik [2] 3 (1925), 282.

Dissoziationen verstanden werden (vgl. DOLEZALEK und die Entgegnung von VAN LAAR).¹⁾ Bekanntlich ist es notwendig, die VAN DER WAALS'schen Größen zu ihrem Verständnis heranzuziehen.

Hat man nur mäßig konzentrierte Lösungen, so gilt die vereinfachte VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung

$$\pi = n \frac{RT}{v - B} \quad (3)$$

mit hinreichender Genauigkeit²⁾; hierin bedeutet π den osmotischen Druck, v das Volumen der Lösung, n die Anzahl der Mole des gelösten Stoffs (wobei in unserem Falle als Molekulargewicht dasjenige des gesamten, eine osmotische Einheit bildenden Teilchens, also $(\text{Me}_x\text{O}_y)_n$ anzusehen ist) und B die molekulare Wirkungssphäre von n Molen. Die Gültigkeit der bekannten VAN'T HOFF'schen Formel für den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck

$$\pi = \frac{n'}{v} RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (4)$$

kann auch in konzentrierten Lösungen solange angenommen werden, als die Dichte sich mit der Konzentration linear ändert (vgl. z. B. SACKUR).³⁾ Die Kombination von Gleichung (3) und (4) ergibt

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{n \frac{v}{v - B}}{n'}. \quad (5)$$

Der Zählerausdruck $n \frac{v}{v - B}$ entspricht der Größe K in der HÜTTIG'schen Gleichung (1). Sie ist nicht konstant, da v mit fortschreitender Entwässerung immer kleiner wird.

Legt man kompliziertere Ansätze als Gleichung (3), wie etwa die von VAN LAAR⁴⁾ aus der Theorie konzentrierter Lösungen abgeleitete Gleichung für den osmotischen Druck zugrunde oder die dieser Gleichung (bei Vernachlässigung der höheren Glieder) äquivalente Solvationsgleichung von Wo. OSTWALD⁵⁾, die in den vorliegenden

¹⁾ J. J. VAN LAAR, Z. phys. Chem. **72** (1910), 723. F. DOLEZALEK, Z. phys. Chem. **64** (1908), 727; **71** (1910), 191; **83** (1913), 40.

²⁾ O. SACKUR, Z. phys. Chem. **70** (1909), 477; O. STERN, Z. phys. Chem. **81** (1912), 441.

³⁾ O. SACKUR, Lehrbuch der Thermodynamik und Thermochemie.

⁴⁾ J. J. VAN LAAR, Z. phys. Chem. **64** (1908), 429.

⁵⁾ Vgl. z. B. die zusammenfassende Arbeit in Z. phys. Chem. A **159** (1932), 375.

Systemen ähnelnden kolloiden Lösungen häufig geprüft worden ist, so gelangt man ebenfalls zu Zählerausdrücken (K) in der HÜTTIG'schen Gleichung (1), die nicht konstant sind. Es muß somit bezweifelt werden, ob Betrachtungen unter Zugrundelegung des osmotischen Drucks für die Erklärung der Gültigkeit von Gleichung (1) zweckmäßig sind.

III.

Nun ist Gleichung (3) nur an Systemen geprüft worden, welche im Vergleich mit den vorliegenden noch als recht verdünnt bezeichnet werden müssen. In diesen können die anziehenden Kräfte zwischen den Molekeln infolge der abschirmenden Wirkung der sie umhüllenden Wassermoleküle vernachlässigt werden. In den vorliegenden höchst konzentrierten Gemischen von Metalloxyd und Wasser ist dies aber keineswegs mehr zulässig. Hier dürften daher die VAN DER WAALS'schen a -Kräfte eine entscheidende Rolle spielen und zwar sowohl die Kräfte zwischen den Metalloxydmolekeln (a_1), wie auch diejenigen zwischen den Wassermolekeln (a_2), ebenso wie die wechselseitigen Kräfte zwischen den beiden Molekelarten (a_{12}).

Die Berücksichtigung der verschiedenartigen a -Kräfte in konzentrierten Lösungen und Mischungen bereitet, wie man leicht einsieht, für die theoretische Behandlung große Schwierigkeiten. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß in einzelnen Fällen sich die verschiedenen Korrekturen ganz oder teilweise auskompensieren können. Bei einer allerdings nicht sehr großen Zahl von Flüssigkeitsgemischen haben nämlich die Dampfdruckkurven in Abhängigkeit vom molaren Mischungsverhältnis eine geradlinige Gestalt; diese Gemische verhalten sich also so, als ob durch die ganze Mischungsreihe hindurch das RAOULT'sche Gesetz gelte. Bekanntlich bezeichnet man derartige Systeme als ideale Gemische. Es wäre aber verfehlt, hieraus schließen zu wollen, daß für jede der beiden Komponenten die idealen osmotischen Gesetze Gültigkeit hätten; das Verhalten ist vielmehr so zu verstehen, daß die verschiedenen Korrekturen, welche in der Zustandsgleichung konzentrierter Lösungen auftreten, sich so auskompensieren, daß scheinbar das ideale RAOULT'sche Gesetz gilt.

Die formale Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes durch die ganze Mischungsreihe hindurch gestattet nun eine wichtige Aussage über die Molekularattraktionen in diesen Gemischen. In

diesem Fall sind nämlich die Kräfte zwischen den Molekülen A (a_1) angenähert gleich den Kräften zwischen den Molekülen B (a_2). Da weiterhin die Beziehung

$$a_{12} = \sqrt{a_1 \cdot a_2}$$

gilt, müssen auch die Kräfte zwischen A und B (a_{12}) von der gleichen Größenordnung sein.¹⁾

Gewisse Analogien zwischen diesen Gemischen und den HÜTTIG'schen osmotischen Systemen sind unverkennbar. Auch hier handelt es sich um Systeme, die ihrem ganzen Habitus nach keine idealen osmotischen Systeme sind, die aber eine dem RAOULT'schen Gesetz ähnliche Gesetzmäßigkeit ($K > 1$ in der HÜTTIG'schen Gleichung), in einigen Fällen ($K \cong 1$) die direkte Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes zeigen. Wendet man auf den letztgenannten Fall die oben auseinandergesetzten Gesichtspunkte an, so gelangt man zu der Annahme, daß die Kräfte zwischen den Metalloxydmolekeln bzw. -aggregaten untereinander (a_1) und den Wassermolekeln untereinander (a_2) von der gleichen Größenordnung sind, wie diejenigen zwischen den Metalloxydmolekeln und den Wassermolekeln (a_{12}).²⁾ Das besagt, daß die Wassermolekeln nicht „chemisch“ gebunden sind und daß sie bei einer Wanderung von einer Metalloxydmolekel zur anderen keine Potentialberge zu überschreiten haben, mit anderen Worten freibeweglich sind. Wir gelangen mit dieser Betrachtungsweise zu einer Charakterisierung der in Frage stehenden Systeme, die sowohl dem Verhalten bei der isobaren Entwässerung, als auch der röntgenographischen Strukturanalyse Rechnung trägt, ohne die Gültigkeit der VAN'T HOFF'schen Gesetze im Gemisch anzunehmen.

Gegen diese Betrachtung läßt sich einwenden, daß sie das Postulat in sich schließt, die Verdampfungswärme des Metalloxyds müsse von der gleichen Größenordnung sein wie die des Wassers.³⁾ Es ist aber zu bedenken, daß die Kräfte a_1 nicht den normalen Anziehungskräften zwischen den Metalloxydmolekeln in ihrem Kristallgitter entsprechen, sondern denjenigen in einem ungeordneten, äußerst sperrigen Molekül- bzw. Aggregathaufen.

¹⁾ Vgl. z. B. A. EUCKEN, l. c., S. 455.

²⁾ Dies ist die einfachste Erklärungsmöglichkeit; eine kompliziertere, die der Änderung des Assoziationszustands des Wassers im Oxydhydrat gegenüber dem reinen Wasser Rechnung trägt, soll hier nicht erörtert werden.

³⁾ Diesen Hinweis verdanke ich Herrn Prof. G. F. HÜTTIG (Prag).

Das normale RAOULT'sche Gesetz (d. h. $K = 1$ in Gleichung (1)) ist bei Oxydhydratgelen nur in wenigen Fällen gefunden worden, und zwar in den Systemen $\text{PbO}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{MnO}_2\text{-H}_2\text{O}$, beides, worauf A. SIMON¹⁾ hinweist, ziemlich hydrophobe Oxyde. Diese Systeme stellen also die einfachsten Fälle dar, in denen die Wasserbindung lediglich durch VAN DER WAALS'sche Kräfte (einschließlich Dipolkräfte) und nicht durch chemische Kräfte erfolgt.

Bei den Systemen, in denen K größere Werte als 1 annimmt, liegen die Verhältnisse komplizierter. Die größeren K -Werte würden bedeuten, daß die Wasserdampfdruckkurven der Gele in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (aber bei konstanter Temperatur!) zwar im untersuchten Gebiet geradlinig sind (Kurve 2 in Fig. 1), aber unter der geraden Verbindungslinie (Kurve 1) verlaufen und sich schließlich im Gebiet der wasserreichen Mischungen (die man naturgemäß nicht untersuchen kann) konkav nach oben krümmen. In diesen Fällen ist a_{12} größer als $\sqrt{a_1 \cdot a_2}$, d. h. die wechselseitigen Kräfte zwischen den Metalloxyd- und den Wassermolekeln sind größer als diejenigen zwischen den Metalloxydaggregaten und den Wassermolekeln unter sich selbst, was unter Umständen, aber nicht notwendigerweise gleichbedeutend sein kann mit dem Vorliegen einer lockeren chemischen Bindung.

Eine Schwierigkeit ist in den vorliegenden Betrachtungen bisher außer acht gelassen worden. Die Erfahrungen an idealen Flüssigkeitsgemischen sind mit Hilfe isothermer Dampfspannungskurven gewonnen worden. Die meisten der bisher besprochenen Gele sind jedoch fast stets isobar bei steigender Temperatur abgebaut worden. In Gleichung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{K}{n'}$$

variiert man also im ersten Fall p , während p_0 konstant ist; im zweiten Fall dagegen hält man p konstant und variiert p_0 . Man mißt also beim isobaren Abbau nur je einen Punkt auf der jeweiligen Isotherme und nimmt an, daß bei Gültigkeit von Gleichung (1) auch die ver-

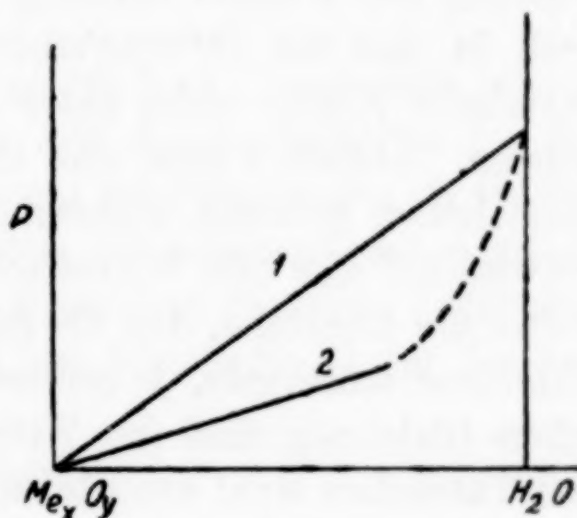


Fig. 1

¹⁾ A. SIMON, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 293; A. SIMON u. F. FEHER, Koll.-Ztschr. 54 (1931), 56.

schiedenen Isothermen selbst einem analogen Gesetz folgen. Es wäre aber zweifellos vorteilhaft, wenn man auch die isothermen Abbaukurven — soweit sie experimentell realisierbar sind — kennen würde. Ferner ist zu bedenken, daß alle diese Systeme nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, vielmehr Alterungsprozessen unterworfen sind, die erfahrungsgemäß durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt werden. Tritt aber während der isobaren Entwässerung bei steigender Temperatur (der isobare Abbau erstreckt sich häufig über mehrere 100°) eine Strukturvergrößerung, also eine Änderung der Zahl der Teilchen (n), oder ein Übergang der ursprünglich frei beweglichen Wassermoleküle in chemisch gebundenes Wasser ein, so verlieren alle Betrachtungen ihre Gültigkeit, da sie zum mindesten metastabile Gleichgewichtszustände voraussetzen. Die Tatsache, daß viele Oxydhydrate, die im nicht gealterten Zustand das Wasser osmotisch gebunden enthalten, in langen Zeiträumen einem Alterungsprozeß unterliegen, dessen Endzustand in einer ortsfesten chemischen Bindung des Wassers bestehen kann¹⁾, legt die Annahme nahe, daß auch in den der HÜTTIG'schen Gleichung gehorchenden Systemen chemische Kräfte nicht unter allen Umständen ausgeschlossen sein müssen. Jedoch dürfte eine Charakterisierung, die dahin geht, die osmotischen Systeme, insbesondere solche mit $K = 1$, als solche mit vorwiegend VAN DER WAALS'schen Bindungskräften anzusehen und weiter die Annahme, daß die Bindungskräfte um so mehr chemischen Charakter annehmen, je größer die Abweichungen von der HÜTTIG'schen Gleichung sind (im Extremfall Übergang zur Treppenkurve), den Tatsachen wohl am nächsten kommen, eine Auffassung, wie sie in ähnlicher Form schon von A. SIMON²⁾ geäußert worden ist.

IV.

Der Phänomenologie der Systeme Metalloxyd-Wasser entspräche es am meisten, sie den Gelen einzuordnen und deren Gesetzmäßigkeiten anzuwenden. Als Ursache der Wasserbindungstendenz wäre dann der Quellungsdruck des Gels anzusehen, dessen Zustandekommen am einfachsten durch die Annahme von Anziehungskräften zwischen den Metalloxydmolekeln und den Wassermolekeln zu verstehen ist.³⁾ Allerdings ist es nicht ganz sicher, ob man berechtigt

¹⁾ Hierauf machte mich in liebenswürdiger Weise Herr Prof. A. SIMON (Dresden) aufmerksam.

²⁾ A. SIMON u. TH. SCHMIDT, Koll.-Ztschr. **36** (1926), 650.

³⁾ Anm. bei der Korrektur: vgl. hierzu auch die soeben erschienene Abhandlung von G. V. SCHULZ, Z. phys. Chem. A **160** (1932), 409.

ist, diese Systeme als quellbare Gele anzusehen; nähere Angaben über die Volumänderungen bei der Wasseraufnahme fehlen.

Die thermodynamische Theorie der Quellung ist von FREUNDLICH und POSNJAK¹⁾ sowie von KATZ²⁾ ausgebildet worden. In Analogie zu der Betrachtungsweise bei den verdünnten Lösungen (VAN'T HOFF'scher Kreisprozeß) erhält man eine Beziehung zwischen dem Quellungsdruck (π_Q) und der Dampfdruckerniedrigung $\left(\ln \frac{p_0}{p}\right)$ im Gel:

$$\pi_Q = n' \frac{R T}{v} \ln \frac{p_0}{p}. \quad (6)$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung wird die Änderung des Gesamtvolums bei der Quellung vernachlässigt.

Eine Schwierigkeit besteht darin, daß wir keine gesicherte kinetische Theorie der Quellung besitzen. Experimentell ist von POSNJAK sowie von TERZAGHI³⁾ eine Abhängigkeit des Quellungsdrucks (π_Q) von der Konzentration (c) entsprechend der Gleichung

$$\pi_Q = K' c^\alpha \quad (7)$$

gefunden worden, wobei α angenähert gleich 3 ist. Nach einer Hypothese von BIKERMAN⁴⁾, der annimmt, daß die Kraftquellen bei der Quellung flächenförmig sind (im Gegensatz zur Osmose, wo sie punktförmig sind), daß aber, hiervon abgesehen, die gleichen Gesetze gelten wie bei der Osmose und der auf diese Weise eine plausible Erklärung für $\alpha = 3$ findet, ist die Konstante K' in Gleichung (7) der Temperatur proportional, so daß man

$$\pi_Q = K'' T c^\alpha \quad (8)$$

erhält. Durch Kombination von Gleichung (6) und (8) erhält man dann

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{K''' n^\alpha}{n'}. \quad (9)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit der HÜTTIG'schen Gleichung (1), so sieht man, daß

$$K = \frac{K''' n^\alpha}{v^{\alpha-1}} \quad (10)$$

¹⁾ J. POSNJAK, Kolloidchem. Beih. 3 (1912), 417.

²⁾ J. R. KATZ, Kolloidchem. Beih. 9 (1918), 106; Ergebn. d. ex. Naturw. 3 (1924), 316.

³⁾ v. TERZAGHI, Handb. d. phys. u. techn. Mechanik [2] 4 (1931), 1568.

⁴⁾ J. BIKERMAN, Z. phys. Chem. A 151 (1930), 129.

⁵⁾ Nach J. BIKERMAN lautet die Gleichung $\pi_Q = \frac{3}{8} K T \cdot s^3 \cdot c^3$, worin K die BOLTZMANN'sche Konstante und s die spezifische Oberfläche des Gels ist.

unter den obigen Voraussetzungen nicht konstant ist, da v mit fortschreitender Entwässerung kleiner wird. Allerdings ist experimentell nicht nachgewiesen, daß der Quellungsdruck, wie BIKERMAN annimmt, der Temperatur proportional ist. Wäre er etwa von der Temperatur unabhängig, oder wenigstens nahezu unabhängig, so wäre, wie sich leicht zeigen läßt, eine Konstanz von K qualitativ zu verstehen [vgl. Gleichung (9) und (10)].

V. Zusammenfassung und Schluß

Um die Natur komplizierter Systeme zu erforschen, hat man stets Analogien zu den Gesetzmäßigkeiten einfacherer und theoretisch besser durchsichtiger Systeme gesucht und aus dem Grad der Annäherung an diese Gesetzmäßigkeiten Schlüsse gezogen. Für die vorliegenden Systeme war die formale Analogie zu den ideal verdünnten Lösungen so einleuchtend, daß dies HÜTTIG bewog, die Gesetzmäßigkeiten der letzteren in den Vordergrund zu stellen. Es ist im vorangegangenen gezeigt worden, daß einmal die Voraussetzungen für die Gültigkeit der idealen osmotischen Gesetze in diesen Systemen nicht gegeben sind, daß aber die an den von HÜTTIG charakterisierten Systemen gewonnenen experimentellen Ergebnisse in Analogie stehen zu den Erfahrungen an kondensierten idealen Gemischen, eine Betrachtungsweise, die gleichzeitig ein wichtiges Charakteristikum für die osmotischen Systeme, wenigstens für deren Idealfälle ($K = 1$) liefert. (Die Analogie zu den quellbaren Gelen, denen sie ihrem äußeren Habitus entsprechend am nächsten stehen, ließ sich wegen der ungenügenden Kenntnis von deren Gesetzmäßigkeiten nicht durchführen.)

Die Kräfte, welche in den osmotischen Oxydhydratgelen das Wasser an die Metalloxydmolekeln binden, dürften, wenn die Beziehung

$$a_1 \cong a_2 \cong a_{12},$$

auch nur in grober Annäherung erfüllt ist, von der gleichen Größenordnung sein, wie diejenigen zwischen den Metalloxydaggregaten bzw. den Wassermolekeln untereinander. Es liegt nahe, diese Kräfte als VAN DER WAALS'sche Kräfte anzusehen.

Die osmotischen Systeme HÜTTIG's unterscheiden sich von den flüssigen Gemischen dadurch, daß nur eine Komponente freibeweglich ist; sie nehmen somit eine Mittelstellung ein zwischen den flüssigen Gemischen und den festen Lösungen. Wegen der freien Beweglichkeit der einen Komponente dürfte eine Charakterisierung als „permuttoide feste Lösungen“ ihrem Verhalten am nächsten kommen; eine Bezeichnungsweise übrigens, die einer früheren Charakterisierung

durch BILTZ und HÜTTIG¹⁾ („zeolithische“ Wasserbindung) nahekommt.

Die zuerst von HÜTTIG vorgeschlagene Gleichung (1) behält auch nach der vorliegenden Betrachtungsweise ihre Bedeutung als Charakterisierungs- und Unterscheidungsmerkmal in den Systemen Oxydhydrat-Wasser. Während sie im Lichte der früheren Anschauung die idealen osmotischen Gesetze zur Grundlage hatte, ist im vorliegenden gezeigt worden, daß sie auch in Systemen, in denen die Anziehungskräfte zwischen den Komponenten berücksichtigt werden müssen, ihre Gültigkeit behalten kann, wenn nur die einzelnen auftretenden Kräfte (a_1 , a_2 , a_{12}) der oben angegebenen Beziehung genügen.

¹⁾ W. BILTZ u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 126.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1932.

Ein Verfahren zur Überführung leicht kristallisierender Stoffe in den Glaszustand

Von G. TAMMANN und A. ELBRÄCHTER

Mit 3 Figuren im Text

Bei einer unveränderlichen Temperatur gilt für die Zahl der spontan in einer unterkühlten Flüssigkeit entstehenden Kristallisationszentren die Gleichung:

$$N = n \cdot v \cdot z.$$

Die Zahl der Kerne N ist proportional dem Volumen v der Flüssigkeit und der Zeit z .

Kühlt man Flüssigkeitstropfen verschiedener Größe schnell ab, indem man sie auf eine Glasplatte fallen läßt, bei deren Temperatur

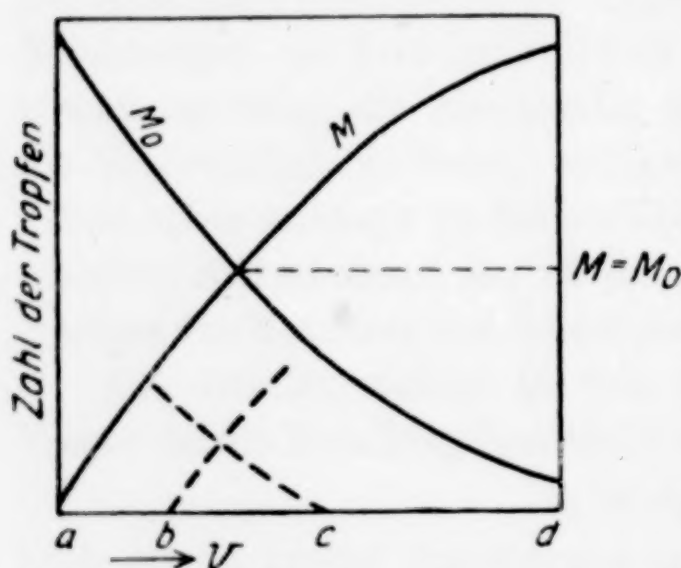


Fig. 1

die Bildung neuer Keime ein seltenes Ereignis ist, so sinkt die Temperatur der Tropfen im gleichen Temperaturintervall wahrscheinlich umgekehrt proportional ihrem Volumen ab. Die kleinen Tropfen verweilen also kürzere Zeit in dem Temperaturintervall großer Keimzahl als die großen Tropfen. Daher wird die Zahl der Keime N in einer sehr großen Zahl von Tropfen verschiedener Größe

mit dem Tropfenvolumen beschleunigt anwachsen. In Fig. 1 ist die Zahl der Tropfen mit Keimen (Kurve M) und die Zahl der Tropfen ohne Keime (Kurve M_0) in Abhängigkeit von der Tropfengröße, für ein Intervall derselben, dargestellt. Die Gesamtzahl aller Tropfen ist für jede Tropfengröße v dieselbe und eine sehr große. Die beiden Kurven M und M_0 schneiden sich bei einer bestimmten Tropfengröße, bei der $M = M_0$ ist.

Wenn die Gesamtzahl der Tropfen an Größe abnimmt, so nehmen auch die M - und M_0 -Zahlen ab. Bei einer kleinen Tropfen-

zahl (etwa 10) wird bei kleinen Werten von v die Zahl der Tropfen mit Keimen Null sein, Gebiet a bis b , bei größeren v -Werten, von b bis c , wird es sowohl Tropfen mit als auch ohne Keime geben, und schließlich werden in allen noch größeren Tropfen von c bis d stets Keime vorhanden sein. Wenn die Kurven für kleine Gesamttropfenzahlen denen für große parallel verlaufen, so werden die Schnittpunkte beider Kurvenpaare bei denselben v -Werten liegen. Je größer die Keimzahl in der Volumeneinheit ist, um so weiter wird sich das Gebiet b bis c nach kleineren Tropfengrößen verschieben.

Zur Erzielung hinreichend kleiner Tropfen wurden die geschmolzenen Stoffe durch einen Luftstrom zerstäubt. Von den untersuchten Stoffen wurden je 0,2 g in einer Glaskapillare geschmolzen, welche die in Fig. 2 angegebene Form b hatte. Wenn der Stoff einige Minuten geschmolzen war, wurde mit Hilfe einer Preßluftbombe ein Luftstrom mit 2–3 Atm. Überdruck durch die Düse a gepreßt, der den in der Kapillare b geschmolzenen Stoff zerstäubte und ihn auf die unter dem Ofen angebrachte Glasplatte c blies. Der Abstand der Glasplatte von der Kapillare betrug 12 cm. Mittels dieses Verfahrens ließen sich Tropfen von 0,001–0,3 mm Durchmesser herstellen. Zur Beobachtung der Kapillare b und der Düse a diente ein Fenster f im Widerstandsofen o . Der Hauptteil der Tropfen blieb auf dem Glasrohr s kleben, welches nach jedem Versuch aus dem Ofen gezogen und gereinigt werden konnte.

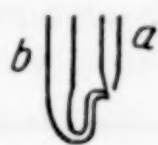
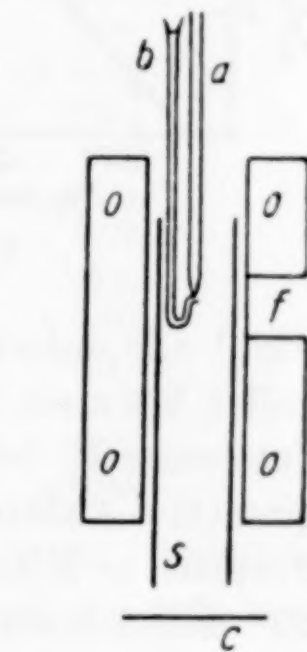


Fig. 2

Die auf der Glasplatte liegenden Tropfen wurden sodann unter dem Mikroskop im polarisierten Licht bei 250facher Vergrößerung untersucht, um festzustellen, wieviele der Tropfen gleicher Größe kristallisiert und wie viele glasig erstarrt waren.

Durch eine einmalige Zerstäubung entstehen auf der Glasplatte mehrere tausend Tropfen. Für Thallosulfat wurden von 500 Tropfen die Durchmesser bestimmt und festgestellt, ob in ihnen Kristallisation eingetreten war oder nicht. In Fig. 3 ist für Thallosulfat, entsprechend der Fig. 1, die Zahl der Tropfen, die kristallisiert (M) bzw. glasig (M_0) erstarrt waren, aufgetragen in Abhängigkeit vom mittleren Tropfendurchmesser für je 20 Tropfen. Bei einem Durch-

messer von 0,023 mm ist die Zahl der kristallisierten Tropfen gleich der der glasigen Tropfen.

Bei den anderen Stoffen beschränkte man sich auf die Messung von etwa 100 Tropfen, da es in erster Linie darauf ankam, festzustellen,

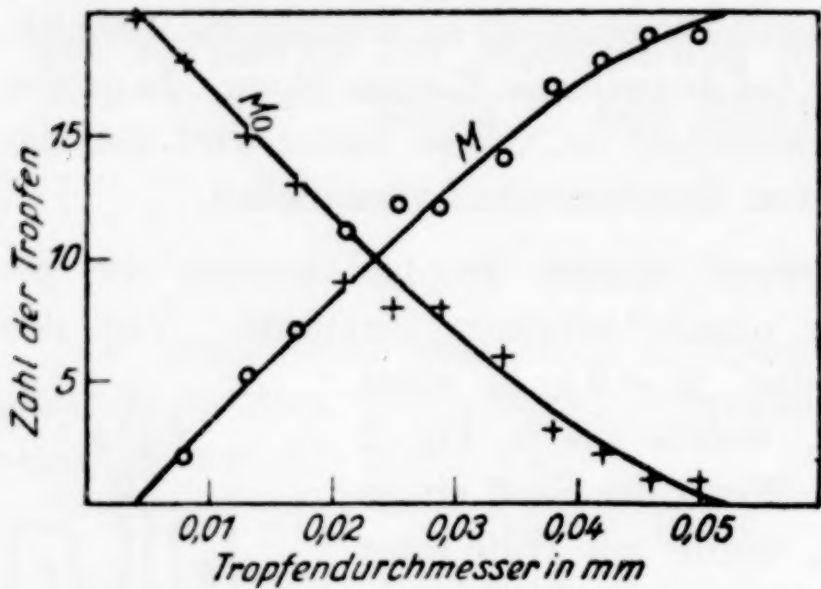


Fig. 3. (Tl₂SO₄)

welche von den gewählten Stoffen, wenn auch nur in Form kleiner Tropfen, glasig erhalten werden konnten. In der folgenden Tabelle sind für jeden der untersuchten organischen Stoffe die Durchmesserintervalle angegeben, bei denen sich 1. die Tröpfchen entsprechend dem Intervall *a* bis *b* der

Fig. 1 alle unterkühlen lassen, 2. bei denen entsprechend dem Intervall *b* bis *c* ein Teil der Tröpfchen kristallisiert, und 3. der Tropfendurchmesser, bei dessen Überschreitung die Kristallisation immer einsetzt. Außerdem ist für jede Gruppe die Zahl der gemessenen Tropfen in Klammern angegeben. Die Tröpfchen, welche sich auf 20° unterkühlen ließen, blieben tagelang flüssig, bei Mannit waren sie glasig erstarrt.

Tabelle 1

	Nur unterkühlt	Kristallisiert und unterkühlt	Nur kristallisiert
Benzoessäure		(92) 0,004—0,03	(23) > 0,03
Harnstoff	(100) 0,002—0,02	(43) 0,02—0,1	(7) > 0,1
m-Dinitrobenzol	(17) 0,03—0,1	(29) 0,1—0,3	(19) > 0,3
Mannit	(55) 0,07—0,9	(6) 0,9—2,1	(4) > 2,1

Von diesen Stoffen hat Benzoessäure die größte Keimzahl, denn schon bei einem Tropfendurchmesser von 0,005 mm war ein Teil der Tropfen kristallisiert. Ihr folgt der Harnstoff, bei dem sich die Tropfen mit einem Durchmesser von 0,001—0,02 mm stets unterkühlen ließen. Beim m-Dinitrobenzol betrug der Tropfendurchmesser

0,1 mm, bis zu dem die Tropfen stets flüssig waren, die Mannittropfen erstarrten sogar bis zu einem Durchmesser von 0,9 mm stets glasig.

In Tabelle 2 sind für einige anorganische Salze die Durchmesserintervalle angegeben, in denen die Salztröpfchen 1. nur glasig, 2. glasig und kristallisiert und 3. schließlich nur kristallisiert erhalten werden konnten.

Tabelle 2

	Nur glasig	Kristallisiert und glasig	Nur kristallisiert
	(22)	(13)	(65)
KNO ₃ . . .	0,002—0,008	0,008—0,02	> 0,02
	(14)	(62)	(24)
NaNO ₃ . .	0,001—0,004	0,004—0,01	> 0,01
	(100)	(21)	(30)
AgNO ₃ . . .	0,001—0,004	0,004—0,01	> 0,01
	(60)	(240)	(200)
Tl ₂ SO ₄ . . .	0,001—0,01	0,01—0,05	> 0,05
	(35)	(11)	(54)
PbCl ₂ . . .	0,001—0,02	0,02—0,03	> 0,03
	—	(68)	(32)
PbJ ₂	—	0,002—0,02	> 0,02
	—	(91)	(33)
K ₂ Cr ₂ O ₇ . .	—	0,004—0,04	> 0,04
	—	(97)	(28)
Na ₂ Cr ₂ O ₇ . .	—	0,002—0,04	> 0,04

Die Unterscheidung der Tröpfchen von Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Silbernitrat in glasartig erstarrte und kristallisierte gründet sich darauf, daß die glasartig erstarrten zwischen gekreuzten Nicols dunkel bis auf einen hellen Rand waren, die anderen aber hell erschienen und in ihnen ab und zu auch Körner erkannt werden konnten.

Außer den in der Tabelle angeführten Salzen wurden noch drei Halogenide des Silbers untersucht. Eine Erkennung zwischen gekreuzten Nicols ist hier besonders schwierig, da diese drei Salze regulär kristallisieren. Man kann jedoch drei Arten von Tropfen nach dem Aussehen unterscheiden: 1. Tropfen, die aus Körnern bestehen. Diese sind also zweifellos kristallisiert, zumeist zeigen sie auch Interferenzfarben. 2. Tropfen, die undurchsichtig trübe aussehen. Diese Tropfen zeigen keine Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols. 3. schließlich wurden Tropfen erhalten, die vollkommen durchsichtig waren und die zwischen gekreuzten Nicols keine Aufhellung zeigten. Diese Tropfen könnten vielleicht glasartig erstarrt sein. Es folgen die Durchmesserintervalle für die oben beschriebenen drei Arten von Tropfen.

Tabelle 3

	Glasig ?	Trübe	Kristallisiert
AgCl . . .	(50) 0,004—0,15	(23) 0,004—0,3	(17) 0,004—0,25
AgBr . . .	(82) 0,004—0,10	(20) 0,004—0,3	(16) 0,008—0,2
AgJ . . .	(16) 0,004—0,15	(34) 0,004—0,25	(21) 0,008—0,2

Außer den Salzen der bekannten Glasbildner, wie SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 und As_2O_3 , können also auch einfach konstituierte Salze in den Glaszustand übergeführt werden, wenn auch nur in Form kleiner Tröpfchen.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1932.

Aktive Oxyde. LIII.¹⁾**Die Naturkonstanten des stabilen Zinkoxyds**

Von GUSTAV F. HÜTTIG und KARL TOISCHER

Die Zinkoxyde zeigen je nach ihrer Herstellungsart und ihrer Vorgeschichte ein sehr verschiedenartiges Verhalten. Die zahlreichen in der Literatur enthaltenen Daten beziehen sich meist nur auf den uneingeschränkten Sammelbegriff „Zinkoxyd“ und sind daher oft widerspruchsvoll und nicht eindeutig definiert. Innerhalb der Vielheit der verschiedenen Zinkoxydpräparate nimmt das stabile, also mit der Zeit selbsttätig nicht mehr veränderbare Zinkoxyd eine ausgezeichnete und eindeutig definierte Stellung ein. Die vorliegende Mitteilung enthält eine kritische Zusammenstellung und auswählende Sichtung der zahlenmäßigen Literaturdaten, welche dem stabilen Zinkoxyd zukommen; hierbei sind auch die Ergebnisse eigener, für den vorliegenden Zweck durchgeführter und bis jetzt nicht veröffentlichter Messungen mit aufgenommen worden. Die Zusammenstellung bezieht sich nur auf solche Zustände oder Vorgänge, bei denen das Zinkoxyd als ein Einkomponentensystem betrachtet werden kann und verzichtet ferner auf alle diejenigen Eigenschaften, welche in erster Reihe durch die Größe der Oberfläche (z. B. Sorptionen, katalytische Fähigkeiten) bedingt sind. Die hier mitgeteilte Zusammenstellung ist auch als Ausgangspunkt für unsere bevorstehenden Mitteilungen über die nicht stabilen (aktiven) Zinkoxyde²⁾ gedacht.

¹⁾ LII: G. F. HÜTTIG u. TH. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 234; L: G. F. HÜTTIG u. H. RADLER, Z. Elektrochem. **38** (1932), 442.

²⁾ Die vielen Mitteilungen und Patente, welche bezüglich der industriellen Verwendung des Zinkoxyds in den letzten Jahren bekannt wurden, dürften in ihrer Mehrzahl Probleme der aktiven Zustände betreffen, so z. B. das Zinkoxyd bei der Herstellung von Kautschuk, Farben, Glas, Zement, Celluloid, Salben photochemischen Sensibilisatoren und ganz besonders der verschiedenartigsten Katalysatoren.

Schmelzpunkt

CUSSAK gibt den Schmelzpunkt des Zinkoxyds mit 1260° an.¹⁾ Nach den Erfahrungen anderer Autoren²⁾ und auch nach unseren eigenen experimentellen Erfahrungen ist dieser Wert viel zu niedrig; man kann ihn unbedenklich aus der Literatur streichen. Den Beobachtungen von DOELTZ und GRAUMANN³⁾ ist zu entnehmen, daß Zinkoxyd bei 1710° noch nicht schmilzt. Es war uns bis jetzt überhaupt nicht möglich (vgl. den Abschnitt „Trippelpunkt“) an reinem Zinkoxyd ein Schmelzen herbeizuführen. Die Versuche den Schmelzpunkt von Zinkoxyd zu bestimmen, indem wir ihm wechselnde Mengen Bortrioxyd oder Manganoxyd (MnO)⁴⁾ oder Kaliumchlorid zusetzten, um von diesen Ergebnissen aus auf den Schmelzpunkt des reinen Zinkoxyds zu extrapolieren, hatten keinen Erfolg. Das Bortrioxyd verflüchtigt sich, bevor ein Schmelzen eintritt, der Zusatz von MnO führt zu Präparaten mit undefiniertem Sauerstoffgehalt, und das dem Zinkoxyd zugesetzte Kaliumchlorid zeigt unverändert den Schmelzpunkt des reinen Kaliumchlorids. Hingegen konnte N. BUNTING⁵⁾ durch Aufnahme des Schmelzdiagrammes des Systems ZnO/SiO_2 auf einen Schmelzpunkt des reinen Zinkoxyds von $1975^{\circ} \pm 25$ folgern. Die Unsicherheit der dieser Angabe zugrunde liegenden Extrapolation ist jedoch sicher erheblich größer als 25° . Auch das periodische System läßt vermuten, daß der Schmelzpunkt des Zinkoxyds höher als derjenige des Galliumoxyds Ga_2O_3 (1900°) liegen muß. Wahrscheinlich stellt der BUNTING'sche Wert einen unteren Grenzwert dar. Zwischen dem Schmelzpunkt ($= T$ absol.), dem Molekularvolumen ($= V \text{ cm}^3$) und dem reziproken Mittel aus den Reziprokwerten der Atomgewichte der Komponenten ($= M$)⁶⁾ und der Wellenlänge der ultraroten Strahlung ($= \lambda \text{ cm}$) besteht nach LINDEMANN⁷⁾ die Beziehung $\lambda = k \cdot M^{1/2} \cdot V^{1/3} \cdot T^{-1/2}$. Hierin bedeutet k einen Proportionalitätsfaktor. Für das Zinkoxyd und für das kristallographisch und chemisch ähnlich gebaute

¹⁾ CUSSAK, N. Jahrbuch für Mineralogie 1899, I, 196.

²⁾ Vgl. die kritische Zusammenstellung bei FEISER, Metall u. Erz **26** (1929), 269; Chem. Zbl. **1929** II, 1459.

³⁾ DOELTZ u. GRAUMANN, Metallurgie **3** (1906), 212—216, 233—236.

⁴⁾ Nach DITTLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 332 schmilzt Zinkit mit einem Gehalt von 6,2% MnO , 0,34% Mn_3O_4 und 0,38% Fe_2O_3 bei $1670^{\circ} \pm 10^{\circ}$.

⁵⁾ E. N. BUNTING, Journ. Amer. ceram. Soc. **13**, 5—10; Chem. Zbl. **1930**, I, 1913.

⁶⁾ Vgl. RUBENS u. v. WARTENBERG, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. d. Wissenschaften, Berlin 1914, 169—190.

⁷⁾ LINDEMANN, Phys. Ztschr. **11** (1910), 609.

Berylliumoxyd sind die Werte für λ von S. TOLKSDORF¹⁾ bestimmt worden. Für das Berylliumoxyd ist $\lambda = 13,55 \cdot 10^{-4}$, $M = 11,53$, $V = 8,285$ und $T = 3071$ experimentell bestimmt worden. Daraus ergibt sich aus der obigen Gleichung der Wert für $k = 109,2 \cdot 10^{-4}$. Für das Zinkoxyd ist $\lambda = 25,5 \cdot 10^{-4}$, $M = 25,71$, $V = 14,28$. Benützt man hier den eben errechneten Wert für k , so ergibt sich $T = 2773^{\circ}$ (absol.). Auf dieser Grundlage würde sich also der Schmelzpunkt des Zinkoxyds zu 2500° errechnen. Dem Ergebnis dieser Rechnung wollen wir zumindest in der Weise Rechnung tragen, daß wir den höchsten, durch die Versuche von BUNTING zulässigen Schmelzpunktwert, nämlich $t = 2000^{\circ}$, als den derzeit wahrscheinlichsten Wert bezeichnen.

Sublimationskurve, Sublimationswärme, Trippelpunkt

Dampfdrucke des Zinkoxyds sind nur von FEISER²⁾ gemessen worden und zwar in dem Temperaturintervall von $1350-1500^{\circ}$ C. Wir haben festgestellt, daß sich seine Ergebnisse durch die Gleichung $\log_{10} p \text{ (mm)} = [(-129000) : 4,57 T \text{ (abs.)}] + 17,02$ wiedergeben lassen. Für den Fall, daß die mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht stehende Gasphase im wesentlichen aus ZnO-Molekülen besteht, würde demnach die Verdampfungswärme pro 1 Mol ZnO innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls $= 129000$ cal sein. Für den Fall jedoch, daß in der Gasphase eine Dissoziation nach $2\text{ZnO} \rightarrow 2\text{Zn} + \text{O}_2$ stattfindet, ist die Verdampfungswärme pro 1 Mol ZnO $= 1,5 \cdot (129000) = 193500$ cal. Da über den Dissoziationsgrad des Zinkoxyds im gasförmigen Zustande nichts bekannt ist, müssen die beiden angegebenen Wärmetönungen als die beiden Grenzen bezeichnet werden, innerhalb derer die wahre Sublimationswärme liegt. Verwendet man die obige Gleichung zu einer Extrapolation in der Richtung gegen die höheren Temperaturen, so ergibt sich für $t = 1723$ ist $p = 760$ mm (= Sublimationspunkt), für $t = 2000$ ist $p = 52,4$ Atm. (= Trippelpunkt, der die Koexistenz von festem, flüssigem und dampfförmigem Zinkoxyd bezeichnet), für $t = 2500$ ist $p = 10000$ Atm. Um geschmolzenes Zinkoxyd darzustellen, ist also nicht nur eine Temperatur von etwa 2000° notwendig, sondern es muß gleichzeitig ein Partialdampfdruck des Zinkoxyds von etwa 52 Atm. auf dem Bodenkörper lasten. Da solche Bedingungen bis jetzt wohl kaum im chemischen Laboratorium realisiert wurden und da auch das in der Natur vorkommende Mineral Zinkit nach Ansicht der Geologen nicht

¹⁾ S. TOLKSDORF, Z. phys. Chem. **132** (1928), 161; Chem. Zbl. **1928**, I, 2350.

²⁾ FEISER, Metall u. Erz **26** (1929), 269; Chem. Zbl. **1929**, II, 1459.

über den geschmolzenen Zustand, sondern durch Verwitterung bzw. Oxydation primärer Zinkerze entstanden ist, so muß man wohl annehmen, daß noch niemand reines geschmolzenes Zinkoxyd in den Händen hatte. Wir verdanken Herrn WERNER FISCHER (Hannover) den Hinweis auf die Regel, daß ein hoher Schmelzpunkt im Verhältnis zum Siede- bzw. Sublimationspunkt außer bei den Übergangsformen zwischen Molekül- und Ionengittern vorzugsweise bei Fluoriden und Oxyden, also bei kleinen Anionen vorkommt. Das Zinkoxyd besitzt beide Merkmale.

Wärmekapazität. Freie Energie

Die spezifischen Wärmen des Zinkoxyds sind innerhalb verschiedener Temperaturintervalle gemessen worden von K. CLUSIUS und P. HARTECK¹⁾ (30—200), C. G. MAIER, G. S. PARKS und C. T. ANDERSON²⁾ (88,1—294,8), R. W. MILLAR³⁾ (89,7—297,9), A. MAGNUS⁴⁾ (288—823), REGNAULT⁵⁾ (290—371), C. G. MAIER und O. C. RALSTON⁶⁾ (298—1573). Das Temperaturintervall, in welchem die Messungen ausgeführt wurden, ist in absoluter Zählung den Autornamen beigelegt.⁷⁾

Für die thermodynamischen Berechnungen sind dem Beispiele von H. MIETHING⁸⁾ folgend, auf Grund dieser Ergebnisse die Werte für die Wärmekapazität eines halben Moles $\text{ZnO} = C_p$, ferner der daraus berechnete gesamte Wärmeinhalt $= E = \int_0^T C_p dT$ und der freie Wärmeinhalt $= F = T \int_0^T (E:T^2) dT$ nachfolgend tabellarisch zusammengestellt.⁹⁾

¹⁾ K. CLUSIUS u. P. HARTECK, Z. phys. Chem. **134** (1928), 243; Chem. Zbl. 1928, II, 332.

²⁾ C. G. MAIER, G. S. PARKS u. C. T. ANDERSON, Journ. Amer. Chem. Soc. **48** (1926), 2564; Chem. Zbl. 1927, I, 704.

³⁾ R. W. MILLAR, Journ. Am. chem. Soc. **50** (1927), 2653; Chem. Zbl. 1928, II, 2334.

⁴⁾ A. MAGNUS, Phys. Ztschr. **14** (1913), 5.

⁵⁾ REGNAULT, Ann. Chim. Phys. [3] **1** (1841), 129; Pogg. Ann. **53** (1841), 60.

⁶⁾ C. G. MAIER u. O. C. RALSTON, Journ. Am. chem. Soc. **48** (1925), 364.

⁷⁾ Eine Zusammenstellung der bisherigen Messungen spezifischer Wärmen und deren Umrechnungswerte gibt C. G. MAIER im Bull. d. U. S. Depart. of Commerce, Bureau of Mines, Washington **324** (1930), 17—20.

⁸⁾ Abhandlungen der D. Bunsenges. f. angew. phys. Chem. Nr. 9: H. MIETHING, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper (Verlag Chemie, Berlin).

⁹⁾ Vgl. die Zusammenstellung der C_p -Werte bei tiefen Temperaturen durch C. G. MAIER, U. S. Depart. of Commerce, Bureau of Mines, Bulletin **324**, S. 17 (Washington 1930).

Tabelle 1

$T =$	20	30	50	100	150	200
$C_p =$	(0,085)	0,30	0,99	2,12	3,11	3,60
$E =$	0,55	2,363	15,363	92,513	224,413	400,788
$F =$	0,250	0,975	5,705	51,32	139,643	286,680

$T =$	250	300	350	400	500	600
$C_p =$	4,40	4,83	5,15	5,35	5,6	5,8
$E =$	606,538	837,48	1086,23	1350,39	1898,64	2469,64
$F =$	306,813	570,758	824,793	1115,92	1645,15	2587,23

$T =$	700	800	900	1600	1800	2200
$C_p =$	5,9	6,06	6,15	[6,93]	[7,13]	[7,4]
$E =$	3056,89	3656,39	4266,64	—	—	—
$F =$	3481,76	4451,44	5502,37	—	—	—

Bei der Aufstellung der obigen Tabelle sind bis etwa zu der Temperatur $T = 80$ die Werte von CLUSIUS und HARTECK verwendet worden. In dem Intervall $T = 80-200$ standen außerdem noch die Meßergebnisse von MAIER, PARKS und ANDERSON und diejenigen von MILLAR zur Verfügung. Die Unterschiede in den Ergebnissen dieser drei Arbeiten sind namentlich in den tieferen Temperaturlagen nicht schwerwiegend. Wenn wir bei der Auswahl die Werte von MILLAR bevorzugten, so geschah dies nicht nur etwa deshalb, weil dies die neuesten Beobachtungen sind und deren Ergebnisse sich zwischen denen von CLUSIUS und HARTECK einerseits und MAIER, PARKS und ANDERSON andererseits bewegen, sondern auch weil die Ergebnisse von CLUSIUS und HARTECK an einem Präparat gewonnen wurden, dessen deutliche Aktivität uns bekannt ist und dadurch die etwas höheren Werte für die spezifischen Wärmen erklärbar wären. Anschließend an die Ergebnisse von MILLAR wurden in der Richtung gegen die höheren Temperaturen die Ergebnisse von MAGNUS verwendet und darüber hinaus diejenigen von MAIER und RALSTON. Es ergibt sich so ein glatter Verlauf, wobei man allerdings nicht die von den letzteren Autoren aufgestellte Interpolationsgleichung verwenden darf, sondern nach dem Vorgang von MAGNUS, den er uns in dankenswerter Weise auch für die vorliegende Aufgabe vorschlug, die in einem Temperaturintervall gemessene Energieänderung durch diese Temperaturdifferenz dividiert und den erhaltenen Wert als Wärmekapazität der mittleren Temperatur bezeichnet. Die MAIER-RALSTON'sche Interpolationsgleichung gibt namentlich in dem Temperaturintervall 300 bis etwa 500° viel zu hohe Werte, sowohl im Vergleich zu den Ergebnissen von MAGNUS, als auch den Werten von REGNAULT, wie

auch schließlich gegenüber den in unserem Institut gemessenen Werten (R. JUZA fand im Kupferkalorimeter für ein Mol ZnO im Intervall $T = 276-366$ das $C_p = 10,14$. Im Intervall $T = 276-328$ das $C_p = 9,2$) und findet auch keinen knicklosen Anschluß gegenüber den Ergebnissen derjenigen Autoren, welche bei tieferen Temperaturen gearbeitet haben. Die in der Tabelle rund eingeklammerten Werte sind durch Extrapolation ermittelt (Anwendung des DEBYE'schen T^3 -Gesetzes).

Die von DEBYE aufgestellte Funktion für die spezifischen Wärmen paßt sich etwa bis zu einer Temperatur $T = 250$ den in der Tabelle angegebenen Werten an, wenn man für $\beta \nu = 550$ setzt. Dies ist auch der Zahlenwert für $\beta \nu$, der sich aus den TOLKSDORF'schen (l. c.) Messungen des ultraroten Spektrums ergibt (vgl. Abschnitt „Ultrarote Eigenschwingungen“ usw.).

Kristallgitter und Dichte

Das stabile Zinkoxyd kristallisiert hexagonal, das Gitter gehört dem „Wurtzittypus“ an. In der Literatur werden auf Grund der Röntgenanalyse oder ähnlicher Methoden die folgenden Werte angegeben:

Autor	$a \cdot 10^8$ cm	$c \cdot 10^8$ cm	Dichte
BRAGG ¹⁾	3,22	5,16	5,797
AMINOFF ²⁾			
WEBER ³⁾	3,351	5,226	5,286
GOLDSCHMIDT u. BARTH ⁴⁾	3,242	5,176	5,702
PONTE ⁵⁾	3,22	5,175	5,780
FULLER ⁶⁾	3,235	5,209	5,690

Wir verdanken Herrn V. M. GOLDSCHMIDT die Mitteilung, daß die von BARTH in seinem Institut bestimmten Gitterkonstanten mit einer Genauigkeit von 0,1% richtig sind. Man wird also die Dichte = 5,70 als den derzeit besten auf röntgenspektroskopischem Wege bestimmten Wert anzunehmen haben, zumal dieser praktisch vollständig mit demjenigen von FULLER übereinstimmt. Die Eindeutigkeit der röntgenspektroskopisch bestimmten Dichten wird durch den Umstand gefördert, daß zumindest bei den Pulver-

¹⁾ W. L. BRAGG, Phil. Mag. [6] **39** (1920), 647.

²⁾ G. AMINOFF, Z. f. Krystallogr. **57**, 204—06; Chem. Zbl. **1923**, III, 1441.

³⁾ L. WEBER, Z. f. Kryst. **57**, 398—403; Chem. Zbl. **1923**, III, 1636.

⁴⁾ T. BARTH, Norsk Geologisk Tidsskrift **9**, Nr. 4, 3 S.; Chem. Zbl. **1927**, I, 2035; V. M. GOLDSCHMIDT, Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo. Matem. Naturvid. Klasse 1926, Nr. 8, 156; Chem. Zbl. **1927**, I, 2052.

⁵⁾ M. PONTE, Compt. rend. **188**, 909—10; Chem. Zbl. **1929**, II, 380.

⁶⁾ M. L. FULLER, Science **70**, 196—98; Chem. Zbl. **1930**, I, 190; vgl. auch S. v. FRIESEN, Naturwiss. **19** (1931), 361.

aufnahmen eine Abhängigkeit des Röntgenogrammes von der Vorgeschichte des Zinkoxyds nicht in Erscheinung tritt (vgl. hierzu weiter unten die pyknometrisch bestimmten Dichten).

Gerade das Gegenteil trifft für die pyknometrisch bestimmten Dichten zu. Die vor unseren eigenen Untersuchungen bekannt gewordenen Dichtewerte liegen verstreut innerhalb der Grenzen 5,38 bis 5,78.¹⁾ Unsere eigenen Messungen, welche wir an einer großen Zahl von Zinkoxyden mit der verschiedenartigsten Vorgeschichte im Vakuumpyknometer bei 25,0° durchgeführt haben, liegen innerhalb der noch weiteren Grenzen 5,05 bis 5,84.²⁾ Es hat sich herausgestellt, daß die Ergebnisse nicht nur abhängig sind von dem zur Darstellung des Zinkoxyds verwendeten Ausgangspräparate und der Vorgeschichte, sondern auch von der Pyknometerflüssigkeit; auf Grund unserer sorgfältigen analytisch-chemischen Prüfungen wird man hingegen mit der Auswirkung von Verunreinigungen auf das Ergebnis in nennenswertem Maße nicht zu rechnen haben.

Der Einfluß der Pyknometerflüssigkeit ergibt sich aus der folgenden Versuchsreihe: Zinknitrat (puriss. Kahlbaum) wurde durch Erhitzen in Zinkoxyd übergeführt und dieses während insgesamt 60 Stunden über dem Gebläse geglüht. Nach je 8 Stunden Glühdauer wurde das Erhitzen eingestellt und das ausgekühlte Präparat gut gepulvert. Es war beabsichtigt, durch diese langandauernde hohe Hitzebehandlung die von der Vorgeschichte abhängigen Aktivitätszustände zu zerstören. An diesem Präparat wurden im Vakuumpyknometer die Dichten 5,85 und 5,83 gemessen, wenn man Hexan als Pyknometerflüssigkeit verwendet hat, die Dichten 5,82 und 5,81 wenn man Wasser, die Dichte 5,78 wenn Brombenzol, die Dichte 5,32 wenn Petroleum, und die Dichten 5,33 und 5,30 wenn Toluol angewendet wurde. Unabhängig hiervon hat Herr NESTLER eine solche Versuchsreihe mit praktisch den gleichen Ergebnissen durchgeführt. Die an den Zinkoxyden pyknometrisch bestimmten Dichten können also selbst bei sorgfältigster Ausführung nur den Charakter von Vergleichswerten beanspruchen, die allerdings sehr gut reproduzierbar sind.

Eingedenk dieser Einschränkung wurden die Dichten an den folgenden Präparaten bestimmt. Sie sind alle unter Umständen entstanden, bei denen die

¹⁾ Vgl. GMELIN's Handbuch 8. Aufl. „Zink“, System Nr. 32 (Leipzig-Berlin 1924), 128. — Wir verdanken ferner Herrn W. BILTZ den Hinweis auf die Dissertation von F. WEIBKE, Technische Hochschule Hannover 1930. Dasselbst wird an 6 verschiedenen Zinkoxydpräparaten die Dichte pyknometrisch (Petroleum) in den Grenzen 5,146 bis 5,652 bestimmt. Es wird vermutet, daß bei den Präparaten mit sehr geringer Korngröße Benetzungsschwierigkeiten mit dem Petroleum auftreten.

²⁾ Vgl. hierzu außer den in dieser Mitteilung angegebenen Ergebnissen auch die Abhandlungen von G. F. HÜTTIG u. B. STEINER, Z. anorg. u. allg. Chem. 199 (1931), 152—156; ferner G. F. HÜTTIG u. TH. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 234.

Bildung von stabilem Zinkoxyd zu erwarten ist oder die zumindest zu sehr gealterten, also dem stabilen Zinkoxyd sehr naheliegenden Zuständen führen dürften; hierauf wurde meist noch beobachtet, in welchem Ausmaße weitere, die Alterung begünstigende Operationen die pyknometrisch bestimmte Dichte ($= D$) verändern. Es wurde stets unter genau den gleichen Umständen mit Hexan als Pyknometerflüssigkeit gearbeitet ($t = 25,0^\circ$).

A. Zinkcarbonat (Merck purum) wurde 2 Stunden im elektrischen Ofen bei 800° erhitzt und während 4 Stunden abgekühlt.¹⁾ Das Präparat ist weiß und zeigt Fluoreszenz; $D = 5,71, 5,70$. — B. Ein Teil des Präparats A wurde während 2 Stunden im elektrischen Ofen auf 1000° erhitzt und wurde dann allmählich in der Dauer von 6 Stunden auf Zimmertemperatur gebracht. Farbe: weiß; $D = 5,70, 5,70$. — C. Ein Teil des Präparats B wurde 4 Stunden über dem Gebläse erhitzt und dann in einem ursprünglich auf 1000° angeheizten elektrischen Ofen während 6 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Farbe: weiß; $D = 5,73, 5,72$. — D. Zinknitrat (puriss. Kahlbaum) wurde 2 Stunden lang bei 1000° und dann 4 Stunden lang über dem Gebläse geglüht und hierauf während 6 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Farbe: gelb. Die Dichtebestimmung ist bei diesem Präparat nicht reproduzierbar; die Werte schwanken zwischen 5,45 und 5,6. — E. Ein sehr reines Zinkoxalat-Di-Hydrat²⁾ wurde 4 Stunden bei 1000° geglüht und nach dem Auskühlen neuerdings wieder 4 Stunden über dem Gebläse erhitzt und dann während 6 Stunden auf Zimmertemperatur gebracht. Farbe: gelbstichig; $D = 5,65, 5,68$. — F. Das Präparat D wurde $\frac{1}{2}$ Stunde gepulvert; Farbe unverändert gelb; $D = 5,75, 5,72$. — G. Das Präparat E wurde $\frac{1}{2}$ Stunde gepulvert. Farbe unverändert gelbstichig; $D = 5,66, 5,69$. — H. Das Präparat C wurde nochmals 5 Stunden über dem Gebläse erhitzt und während 6 Stunden abgekühlt. Farbe: weiß; $D = 5,74$. — I. Dieses Präparat wurde genau so hergestellt, wie das Präparat H, jedoch erfolgte das Abkühlen nicht allmählich, sondern wurde durch plötzliches Abschrecken in Eiswasser bewerkstelligt. Farbe: weiß; $D = 5,76$. — K. Das zur Herstellung des Präparats E verwendete Zinkoxalat-Di-Hydrat wurde 2 Stunden bei 1000° gehalten, dann während 6 Stunden allmählich abgekühlt und schließlich $\frac{1}{2}$ Stunde gepulvert. Farbe: gelbstichig; $D = 5,66$. — L. Zinknitrat (puriss. Kahlbaum) wurde insgesamt 60 Stunden über dem Gebläse erhitzt. Nach je 8 Stunden wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und gepulvert (vgl. vorigen Absatz). Farbe etwa 1 ca $D = 5,85, 5,83$.

Die schwankenden und durchweg sehr niedrig gemessenen Dichten des aus Zinknitrat gewonnenen Zinkoxyds D sind auf makroskopische Hohlräume zurückzuführen; die Unregelmäßigkeiten und Abweichungen verschwinden schon beim Pulvern der Substanz (Präparat D). Die Bildung von Hohlräumen bei dem Präparat D dürfte darauf zurückzuführen sein, daß dieses Präparat während seiner Entstehung — im Gegensatz zu allen übrigen Präparaten — in seinem Kristallwasser schmilzt, die Zinkoxydbildung also auf dem

¹⁾ Dieses Zinkoxyd ist identisch mit dem Präparat ZnO (44) bei G. F. HÜTTIG u. B. STEINER, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 149.

²⁾ Identisch mit dem Präparat von E. ROSENKRANZ, Z. phys. Chem. Abt. B **14** (1931), 409—410.

Wege über eine flüssige Phase erfolgt. Sieht man also von den an dem Präparat D gewonnenen Werten ab, so ergibt der Mittelwert unserer 15 übrigen Dichtebestimmungen $D=5,72$ oder unter Weglassung der für das Präparat L gemessenen und nachgewiesenermaßen von der Pyknometerflüssigkeit abhängigen Werten den Mittelwert für die Dichte $=5,70$. Dieser Wert steht trotz der prinzipiellen Bedenken, welche gegen die pyknometrische Methode hier vorliegen, in vollkommener Übereinstimmung mit dem aus den röntgenspektroskopischen Messungen ausgesuchten Bestwerte.¹⁾ Die zu seiner Bildung benutzten 13 Einzelwerte liegen etwa innerhalb der gleichen Grenzen, wie die röntgenspektroskopisch bestimmten Werte von GOLDSCHMIDT-BARTH, PONTE und FULLER.

Der Vergleich des Präparates I mit dem Präparat H zeigt, daß zumindest durch Beobachtung der Dichte und der Farbe ein „Einfrieren“ eines für die höheren Temperaturen zuständigen Zustandes hier nicht nachgewiesen werden kann.

Es darf nicht übersehen werden, daß bei den hier aufgezählten Präparaten die von uns beobachteten Dichtewerte untereinander doch charakteristische und reproduzierbare Abweichungen zeigen, welche größer sind als es bei verschiedenen Beobachtungen an einem identischen Präparat der Fall ist. Solche Verschiedenheiten treten noch stärker in Erscheinung, wenn man die eigentlichen „aktiven“ Zinkoxyde mitberücksichtigt; an den letzteren werden die Dichten pyknometrisch durchweg niedriger als an den stabilen Zinkoxyden gemessen. Für diese Tatsache eine Erklärung der aktiven Zustände durch Gitterdehnungen (im Sinne einer größeren Gitterkonstante) zu geben, ist unzulässig. HEDVALL²⁾ hat für eine große Anzahl von Zinkoxydpräparaten stets das gleiche Debyeogramm gefunden.³⁾ Immerhin wurden die von ihm untersuchten Präparate vor ihrer Untersuchung mindestens 2 Stunden lang auf 600° erhitzt, so daß von vornherein zu erwarten war, daß ihre unterschiedlichen Aktivitätseigenschaften bei der Untersuchung bereits größtenteils vernichtet waren. Von Z. HERRMANN sind aber auch für eine große Zahl aktiver Zinkoxydpräparate stets Debyeogramme beobachtet worden, welche mit denjenigen des stabilen Zinkoxyds identisch waren. So zeigte ein Zinkoxyd, das bei 400° aus Zinkoxalat-Di-Hydrat entstanden war, ein

¹⁾ In annehmbarer Übereinstimmung damit wird von F. WEIBKE l. c. der Wert 5,645 als „Standarddichte“ angegeben.

²⁾ A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 120 (1922), 335.

³⁾ Das gleiche Ergebnis wurde auch von K. Meisel an den Präparaten beobachtet, für welche von F. WEIBKE l. c. sehr divergierende Dichten gemessen wurden.

Debyeogramm, das gegenüber demjenigen des stabilen Zinkoxyds entweder auf gar keine oder zumindest auf keine größere Gitterdehnung als etwa von der Größenordnung 1% schließen ließ. Andererseits erscheint es angesichts der unterschiedlichen katalytischen Merkmale, die den aktiven Zuständen eigen sind, kaum angängig, ihr Wesen aus den einfachen Kapillaritätsvorstellungen heraus zu deuten. Wir erhoffen von einer Übertragung der von BÜSSEM und KÖBERICH¹⁾ an dem Magnesiumoxyd angewendeten Methoden und Vorstellungen auch eine Klärung dieser das Zinkoxyd betreffenden Fragen.

Ultrarote Eigenschwingungen. — Kompressibilität. Thermische Ausdehnung. — Besitzt das stabile Zinkoxyd ein Atom- oder Ionengitter? — Temperatur des beginnenden Platzwechsels der Atome

Im ultraroten Teil des Spektrums sind Absorptionsmessungen von ÅNGSTRÖM²⁾ und Reflexionsmessungen von COBLENTZ³⁾ ausgeführt worden. Vollständige und erschöpfende Beobachtungen sind nur von S. TOLKSDORF⁴⁾ vorgenommen worden. Die Absorptionskurve zeigt einen sehr komplizierten Verlauf mit 12 Durchlässigkeitsminima, welche sich als Superpositionen dreier Eigenschwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 darstellen lassen.

Die Kompressibilität eines Zinkits (natürlich vorkommendes Zinkoxyd) wurde von MADELUNG und FUCHS⁵⁾ mit $0,77 \cdot 10^{-6}$ Megabar/cm² bestimmt. Dieses Ergebnis steht in annehmbarer Übereinstimmung mit demjenigen Wert, welcher sich aus den obigen Messungen von TOLKSDORF im Ultraroten mit Hilfe der MADELUNG'schen Kompressibilitätsformel⁶⁾ berechnet.

Die lineare thermische Ausdehnung des Zinkoxyds wird von FIZEAU⁷⁾ mit $3,16 \cdot 10^{-6}$ angegeben. (Über die Beziehungen der ultraroten Eigenschwingungen zu dem Schmelzpunkt vgl. den vorangehenden Abschnitt „Schmelzpunkt“ und zu den spezifischen Wärmen vgl. den Abschnitt „Wärmekapazität. Freie Energie“.)

Die Frage, ob im Zinkoxyd ein Atomgitter oder Ionengitter vorliegt, ist sehr häufig und nicht immer widerspruchlos behandelt

¹⁾ W. BÜSSEM u. F. KÖBERICH, Z. phys. Chem. Abt. B 17 (1932), 310.

²⁾ ÅNGSTRÖM, WIED. Ann. 36 (1889), 715.

³⁾ COBLENTZ, Bull. Bureau of Standards 9 (1913), 283.

⁴⁾ S. TOLKSDORF, Z. phys. Chem. 132 (1928), 161—184. Die Eigenfrequenzen sind in dieser Abhandlung angegeben in $\nu \cdot 10^{-13}$. Aus der Gesamtheit der Darstellung ergibt sich, daß dies richtig $\nu \cdot 10^{14}$ heißen soll.

⁵⁾ E. MADELUNG u. R. FUCHS, Ann. Phys. [4] 65 (1921), 289.

⁶⁾ E. MADELUNG, Phys. Ztschr. 11 (1910), 898.

⁷⁾ M. FIZEAU, Ann. chim. phys. [4] 8 (1866), 335.

worden.¹⁾ Eine übersichtliche Darstellung der bis zum Jahre 1928 darüber geäußerten Ansichten wird von S. TOLKSDORF, l. c., gegeben. Aus den TOLKSDORF'schen experimentellen Ergebnissen scheint uns mit Sicherheit hervorzugehen, daß ein ausschließliches Ionengitter nicht vorliegen kann. BILTZ und KLEMM folgern auf Grund ihrer elektrischen Leitfähigkeitsmessungen, daß das geschmolzene Berylliumchlorid scheinbar nur zu dem 10^{-3} Teil aus Ionen besteht, und v. HEVESY schließt daraus, daß im Gitter des festen Berylliumchlorids „die ungeladenen Gitterpunkte vorherrschen und in noch höherem Maße wird das bei dem Berylliumoxyd der Fall sein, da ja die geringe Elektroaffinität des Sauerstoffatoms oder ihre größere Polarisierbarkeit die Ionisierung erschwert“. Angesichts der weiteren Feststellung von BILTZ und KLEMM, derzufolge im geschmolzenen Zinkchlorid der Hauptanteil molekular ist, wird man wohl derzeit widerspruchlos behaupten dürfen, daß das Zinkoxyd ein gemischtes Gitter besitzt, in welchem die ungeladenen Gitterbausteine im Vergleich zu den Ionen ganz erheblich überwiegen.

Damit stehen auch im besten Einklang die Beobachtungen von BACH, ferner von JANDER und STAMM, denen zufolge das feste Zinkoxyd ein Elektronenleiter ist, d. h. die Elektrizität metallisch leitet.²⁾

Die Temperatur des in merklicher Weise beginnenden Platzwechsels der Atome wird von TAMMANN³⁾ höher als 450° C angegeben.

¹⁾ Die folgenden Autoren haben zu dieser Frage Stellung genommen bzw. ihre experimentellen Ergebnisse sind an dieser Frage diskutiert worden: ZACHARIASEN, Z. Physik **40** (1927), 637; CLAASSEN, Z. phys. Chem. **124** (1926), 139; GRIMM u. SOMMERFELD, Z. Physik **36** (1926), 36; vgl. auch HUGGINS, Phys. Rev. **27** (1926), 286; GRIMM, Handbuch d. Physik, GEIGER-SCHEEL, **22** u. **24**, Verlag Springer (1926/27); NIESSEN, Phys. Ztschr. **27** (1926), 299; PAULING, Journ. Am. chem. Soc. **49** (1927), 765; BRESTER, Systematik ultraroter Eigenschwingungen in festen Körpern; S. TOLKSDORF, Z. phys. Chem. **132** (1928), 161—184; Chem. Zbl. **1928**, I, 2350; R. BACH, Arch. Sciences physiques nat. Genève [5] **9** (1927), 426—430; Chem. Zbl. **1928**, I, 1368; G. v. HEVESY, Z. phys. Chem. **127**, 401—414; Chem. Zbl. **1927**, II, 1662; W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 165; Chem. Zbl. **1931**, II, 2689; F. SKAUPY, Z. Physik **1** (1920), 259; W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **152**, 267—294; Chem. Zbl. **1926**, II, 350; H. S. TAYLOR, Z. Elektrochem. **35** (1929), 542—549.

²⁾ Bezüglich der älteren Literatur über elektrische Leitfähigkeit vgl. GMELIN's Handbuch, l. c. Die Beobachtungen von JANDER und STAMM haben vorwiegend den Charakter von Vergleichswerten bei verschiedenen zwischen 400 und 1030° liegenden Temperaturen.

³⁾ G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 121.

HÜTTIG und MEYER¹⁾ fanden nach der gleichen Methode die Temperatur von 540—550°. Nach unseren Erfahrungen sind dies auch etwa die Temperaturen, bei welchen die aktiven Zinkoxyde ihre Aktivität sprungweise einbüßen.

**Die Größe der Atom- und Ionenradien. —
Kann das Zinkoxyd in verschiedenen Modifikationen auftreten?**

In den letzten Jahren ist eine große Anzahl Abhandlungen veröffentlicht worden, in welchen sich für die Atom- und Ionenradien des Zinks und des Sauerstoffs Definitionen, Bestimmungsmethoden und Größenangaben vorfinden.²⁾ Für die Fragen der Raumbeanspruchung sind die Angaben von GOLDSCHMIDT maßgebend, denenzufolge der Radius des Zn^{++} -Ions $= 0,83 \cdot 10^{-8}$ cm und des Zn-Atoms $= 1,374 \cdot 10^{-8}$ cm ist. Nach PAULING ist der Radius des Zn^{++} -Ions $= 0,74 \cdot 10^{-8}$ cm und derjenige des Zn-Atoms $= 1,33 \cdot 10^{-8}$ cm. HERLINGER gibt in seiner Zusammenstellung den Radius des O^{--} -Ions mit $1,32 \cdot 10^{-8}$ cm und denjenigen des O-Atoms mit $0,60 \cdot 10^{-8}$ cm an.

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. Th. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. derzeit im Druck befindlich.

²⁾ W. L. BRAGG, Phil. Mag. [6] 40, 169; Chem. Zbl. 1920, III, 805: Aus den Betrachtungen über die Packungsdichte wird der Radius des Zinkatoms $= 1,32 \cdot 10^{-8}$ cm angegeben. — E. N. GAPON, Z. Physik 44, 535; Chem. Zbl. 1927, II, 1662, berechnet mit Hilfe der Gleichungen von EINSTEIN und BOHR aus der Grenze des photoelektrischen Effektes im roten Teile des Spektrums den Radius des Zinkatoms $= 1,75 \cdot 10^{-8}$ cm. — G. v. HEVESY, Z. phys. Chem. 127 (1927), 401, vergleicht die scheinbaren Größen (Wirkungssphären) der Ionen bzw. Atome bei den Kristallgittern vom Kochsalz- und vom Wurtzittypus. — V. M. GOLDSCHMIDT, Z. phys. Chem. 133, 397; Chem. Zbl. 1928, I, 2772 und Geochemische Verteilungsgesetze VII (1926) und VIII (1927), ferner MÜGGE=Festschrift, Beilage Bd. des N. Jahrbuch für Mineralogie und Fortschr. d. Min., Krist. und Petr. 15, II (1931), 73 gibt eine Abhängigkeit des Atomradius (= „Beitrag zum Atomabstand“) von der Koordinationszahl. — A. HETTICH u. A. SCHLEEDE, Z. Physik 50, 249; Chem. Zbl. 1929, I, 1892, behandelt die Beziehung zwischen Piezoelektrizität und Raumbeanspruchung der Atome. — E. HERLINGER, Z. Kristallogr. usw. 80, 465; Chem. Zbl. 1932, I, 344, gibt eine kritische Zusammenstellung ohne eigene Experimente. — W. BILTZ, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-physikal. Kl. 1926, 45 u. a. O. — A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung (Verlag S. Hirzel Leipzig 1931). — L. PAULING, Journ. Am. chem. Soc. 49 (1927), 765. — G. NATTA' u. L. PASSERINI, Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata Firenze e Toscana 1929, 365—370, behandelt die Abhängigkeit der Befähigung verschiedener Oxyde untereinander Mischkristalle zu bilden von der Größe der Atomradien.

Das Vorkommen anderer Modifikationen des Zinkoxyds ist in der Literatur mehrfach behauptet worden; der Vergleich mit dem Zinksulfid, das in zwei enantiotropen Modifikationen (dem regulären Sphalerit unterhalb 1020° und dem hexagonalen Wurtzit oberhalb dieser Temperatur) bekannt ist und auch der Vergleich mit den Zink-selenid läßt insbesondere die Suche nach einem regulären Zinkoxyd vom Sphalerittypus gerechtfertigt erscheinen. Wichtig ist, daß MAIER, PARKS und ANDERSON¹⁾ bei der Messung der spezifischen Wärmen im Gebiete der tiefen Temperaturen von -205° bis $+2^{\circ}$ keinerlei Andeutungen für eine allotrope Umwandlung gefunden haben, welche durch mehr als 300 cal Energietönung gekennzeichnet wäre. Hingegen sind die Angaben von Umwandlungspunkten bei höheren Temperaturen sehr zahlreich; sieht man von den älteren²⁾ nicht hinlänglich begründeten und zum Teil schon direkt widerlegten Angaben ab, so bleiben die Angaben für die folgenden Temperaturpunkte, welche einen enantiotropen Umwandlungspunkt des Zinkoxyds kennzeichnen sollen: EWLES³⁾: 700° auf Grund von Beobachtungen über Kathodenlumineszenz; BLANC⁴⁾: 500° ; auf Grund thermischer Analysen; hierbei wird die Annahme von J. BÖHM, derzufolge es sich hier um einen Übergang des amorphen in das kristallisierte Zinkoxyd handelt, als mit den Tatsachen unvereinbar bezeichnet; JANDER und STAMM⁵⁾: 680° , gefolgert aus Versuchen über elektrische Leitfähigkeit; hierbei ist der Umstand wichtig, daß der bei 680° liegende Knickpunkt bei Versuchsreihen mit fallender Temperatur beobachtet wurde⁶⁾, so daß eine Erklärung durch Rekaleszenzerscheinungen oder Aufhebung aktiver Zustände nicht in Frage kommt; OSTEEN⁷⁾: unscharf definierter in den Grenzen zwischen 250 und 500° liegender Übergang, der auf Grund seiner Versuche, die an dem Widerstand-Temperaturgesetz diskutiert werden, festgestellt wird. Bezeichnend für das Verhalten des Zinkoxyds ist es, daß auch längeres und wiederholtes Erhitzen bei 1050° noch nicht zu einer Einstellung auf konstante Eigenschaften

¹⁾ CH. G. MAIER, G. S. PARKS u. C. T. ANDERSON, Journ. Am. chem. Soc. **48** 2564; Chem. Zbl. **1927**, I, 704; vgl. auch G. S. PARKS, C. E. HABLUTZEL u. L. E. WEBSTER, Journ. Am. chem. Soc. **49** (1927), 2792.

²⁾ Zum Beispiel M. DE FORCRAND, Ann. chim. phys. [7] **27** (1902), 36.

³⁾ J. EWLES, Phil. Mag. [6] **45**, 957; Chem. Zbl. **1923**, III, 342.

⁴⁾ L. BLANC, Ann. de Chimie [10] **6** (1926), 182; Chem. Zbl. **1927**, I, 988.

⁵⁾ W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 168.

⁶⁾ Privatmitteilung.

⁷⁾ J. A. OSTEEN, Physical. Rev. [2] **37**, 1691; Chem. Zbl. **1932**, I, 1342.

führt (vgl. unsere diesbezügliche Beobachtung über die Veränderungen der Dichte in Abschnitt „Wärmekapazität. Freie Energie“).¹⁾

Um die Frage der Existenz einer zweiten Zinkoxydmodifikation bei höheren Temperaturen zu prüfen, haben wir ein Zinkoxyd während 6 Stunden über dem Gebläse erhitzt und durch plötzliches Abschrecken in Eiswasser abgekühlt; vor und unmittelbar nach dieser Behandlung wurde von uns die Dichte (vgl. oben), ferner von Herrn Z. HERRMANN das Debyeogramm und von Herrn H. KITTEL die magnetische Suszeptibilität bestimmt ($\chi = -0,37 \cdot 10^{-6}$), wobei alle diese Untersuchungsmethoden wieder die ursprünglichen Charakteristiken unverändert aufwiesen. Zu besonderem Dank sind wir bei diesen Aufklärungen Herrn F. EBERT, Breslau, verpflichtet, welcher das Debyeogramm eines Zinkoxyds bei Zimmertemperatur und des gleichen Präparats bei 800° aufnahm und zwischen diesen beiden Aufnahmen vollständige Identität feststellte. Demnach kann von einer Änderung der Modifikation des bei Zimmertemperatur stabilen Zinkoxyds als Folge eines Erhitzens auf 800° (und wohl auch darüber hinaus) nicht die Rede sein. Andererseits darf aber auch nicht die Beseitigung irgendwelcher aktiver Zustände als Folge einer etwa zwischen 500 und 700° liegenden Temperatur für die Beobachtung von Knickpunkten in den Eigenschaftskurven verantwortlich gemacht werden. Es kann wohl kein Zweifel bestehen, daß es sich hier um die Einstellung reproduzierbarer und der betreffenden Temperatur zugehöriger Werte handelt, die also auch unabhängig davon sind, ob die Beobachtungstemperatur von der Seite höherer oder niedriger Temperaturen erreicht wurde; hierbei mag immerhin als ein charakteristisches Merkmal der Zinkoxyde vermerkt werden, daß die Beseitigung der letzten von der Entstehungsgeschichte bedingten Eigenarten selbst bei sehr hohen Temperaturen nur langsam vor sich geht (Erfahrungen von OSTEEN und von uns). Eine beweisbare positive Erklärung für die obigen Beobachtungen, die bisher unzutreffend als „Modifikationsänderungen“ bezeichnet wurden, ist derzeit wohl kaum möglich. Es sei aber erinnert, daß in diesem Temperaturbereich der Platzwechsel der Atome einsetzt, der hier wohl auch sicher tiefgreifende Veränderungen im Verhältnis der elektrisch

¹⁾ W. FEITKNECHT, *Helv. chim. Acta* **13**, 22, 314; *Chem. Zbl.* **1930** II, 3726, 3727, gibt außerdem Zinkoxyde verschiedener morphologischer Beschaffenheit an (Sphärolithe, Somatoide u. a.), welche aber schon mit Rücksicht auf ihre Instabilität nicht dem vorliegenden Problemkreis angehören.

geladenen zu den ungeladenen Gitterbestandteilen bedingt und daß demnach in diesem Gebiet bei den in dieser Beziehung empfindlichen Eigenschaften Richtungsänderungen der Temperaturkurven erwartet werden können.

Konnte vor allem auf Grund der EBERT'schen Beobachtungen gezeigt werden, daß eine gesteigerte Temperatur nicht in das Existenzgebiet einer zweiten Zinkmodifikation führt, so bleibt noch die Frage zu prüfen, ob ein solcher Effekt nicht durch Aufwendung hoher Drucke erzielt werden kann. Die folgende Überlegung läßt Versuche in dieser Richtung wenig aussichtsreich erscheinen: Nimmt man an, daß in dem hypothetischen regulär kristallisierenden Zinkoxyd vom Sphalerittypus der Abstand zwischen dem Mittelpunkt eines Zink- und eines Sauerstoffatoms ebenso groß ist, wie in dem bekannten hexagonalen Zinkoxyd, nämlich $= 1,985 \cdot 10^{-8}$ cm, so berechnet sich für dieses gesuchte reguläre Zinkoxyd die Dichte $= 5,571$. Die obige Voraussetzung für diese Berechnung ist durchaus gerechtfertigt, da in beiden Gittertypen die „Koordination“ (GOLDSCHMIDT) $= 4$ ist und im übrigen auch diese Annahme für die beiden bekannten Modifikationen des Zinksulfids zutrifft. Von dem hypothetischen regulären Zinkoxyd wäre auf dieser Rechnungsgrundlage eine geringere Dichte (5,57) zu erwarten als von der bekannten hexagonalen Modifikation (5,70), so daß die Möglichkeit einer Überführung der letzteren in die reguläre Form durch Anwendung von Drucken aussichtslos erscheint. Ebenso ist es wenig wahrscheinlich, daß man auf dem Wege hoher Drucke zu einem Zinkoxyd von der Natriumchloridstruktur gelangt, wenn selbst in diesem Fall die Berechnungen eine höhere Dichte (6,76 bis 8,58) voraussehen lassen.

Wir haben ein aktives Zinkoxyd, hergestellt aus Zinkoxalat durch 2stündiges Erhitzen bei 400° , während $1\frac{1}{2}$ Stunden unter einem Druck von 5000 Atm. und $\frac{1}{2}$ Stunde unter einem Druck von 10000 Atm. gehalten und sofort nach der Entlastung die nunmehr porzellanartige Masse untersucht. Das Debyeogramm war unverändert dasjenige des bekannten stabilen Zinkoxyds. Die magnetische Suszeptibilität zeigte zwar positive Werte (Ferromagnetismus); durch die nachfolgende analytische Spurensuche, deren Durchführung wir Frl. THURNWALD verdanken und auch auf anderen Wegen konnte es aber wahrscheinlich gemacht werden, daß dieser Effekt von geringen Eisenmengen herrührt, welche bei dem Pressen von der Substanz aufgenommen wurden. Zusammenfassend kann man sagen, daß es auch durch Anwendung hoher Drucke bisher nicht gelungen ist, eine zweite Zink-

oxydmodifikation zu fassen, und daß auch weitere Versuche in dieser Richtung wenig Aussicht auf Erfolg haben dürften.

Magnetische Suszeptibilität ¹⁾

Herr H. KITTEL hat in unserem Institut an 33 verschiedenen Zinkoxydpräparaten die magnetische Suszeptibilität bei je zwei bis drei verschiedenen Stromstärken bestimmt. Als Ausgangsmaterial wurde Zinknitrat, Zinkoxalat-Di-Hydrat, basisches Zinkcarbonat (= Zinkcarbonat Merck purum), natürlicher Smithsonit, kristallisiertes und amorphes Zinkhydroxyd benützt. Aus diesen Ausgangsstoffen wurde je ein Zinkoxyd durch Zersetzung bei verhältnismäßig tiefer und ein solches bei hoher Temperatur hergestellt. Unter anderem wurden auch Zinkoxyde untersucht, welche als Katalysatoren bei dem Zerfall von Methanol gedient haben. Bei dem aus Zinkoxalat hergestellten Präparat betrug der Eisengehalt 0,0061%. In allen Fällen zeigte es sich, daß die beobachteten Suszeptibilitäten von der Stromstärke unabhängig sind. Die erhaltenen Werte zeigten bei allen Präparaten nur sehr geringe Abweichungen von dem Mittelwert $\chi = -0,4 \cdot 10^{-6}$. Die größten Abweichungen hiervon sind durch die Werte $-0,33 \cdot 10^{-6}$ bzw. $-0,67 \cdot 10^{-6}$ bezeichnet. Im allgemeinen zeigten die aktiven Präparate eher etwas höhere negative Werte als die stabilen Zinkoxyde.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch die magnetischen Suszeptibilitäten folgender Substanzen gemessen:

Kristallisiertes Zinkoxyd-mono-Hydrat ($\chi = -0,67 \cdot 10^{-6}$),
und basisches Zinkcarbonat ($\chi = -0,65 \cdot 10^{-6}$).

¹⁾ Vgl. GMELIN's Handbuch, I. c., 130.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1932.

Der innere Aufbau fester anorganischer Verbindungen bei höheren Temperaturen

V. Mitteilung¹⁾

Elektrisches Leitvermögen, Diffusionsfähigkeit und Reaktionsvermögen von Magnesiumorthosilikat und Magnesiumorthogermanat im festen Zustande

VON WILHELM JANDER UND WILHELM STAMM

Mit 7 Figuren im Text

Auf Grund des Studiums des inneren Platzwechsels mit Hilfe des elektrischen Leitvermögens und der Diffusionsfähigkeit im festen Zustand hatten wir beim Spinell, MgAl_2O_4 , und der entsprechenden Zinkverbindung, ZnAl_2O_4 , den Schluß gezogen, daß beide bei Temperaturen um 1000°C ein Ionengitter, und zwar wahrscheinlich ein Atomionengitter besitzen.²⁾ Das bedeutet, daß die Ionen Mg^{++} bzw. Zn^{++} , Al^{+++} und O'' im allgemeinen für sich um ihre Ruhelage Schwingungen ausführen und für sich platzwechseln können. Bevor die Untersuchung uns zu diesem Schluß führte, hatten wir die Arbeitshypothese aufgestellt, daß der Spinell bei höheren Temperaturen einen Platzwechsel der Einzeloxyde, MgO und Al_2O_3 , aufweisen würde und damit in die Gruppe der Doppeloxydgitter einzureihen sei, und zwar deswegen, weil das Aluminiumoxyd nur sehr schwach sauren Charakter hat. Daß der Spinell auch bei höheren Temperaturen ein Ionengitter besitzt, dürfte auf folgendem beruhen: In einem Doppeloxydgitter befindet sich ein Teil der Sauerstoffe mehr an dem einen Metall, der andere Teil mehr an dem zweiten Element. Bei Zimmertemperatur sind nun aber bei dem Spinell die Sauerstoffe sämtlich einander gleichwertig. Soll also bei höheren Temperaturen das Doppeloxydgitter entstehen, so müssen die Sauerstoffe im Kristallgitter sich verschieben. Eine derartige Verschiebung muß sich aber durch die gegenseitige Anordnung der Atome ermöglichen lassen. Wenn das nicht der Fall ist, muß beim

¹⁾ I.—IV. Mitteilung: Z. anorg. u. allg. Chem. 192 (1930), 286, 295; 199 (1931), 165, 306.

²⁾ W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 199 (1931), 165.

Übergang in ein Doppeloxydgitter der Kristall zusammenbrechen und in eine andere Kristallform übergehen. Da der Spinell in einer hohen Symmetrieklasse kristallisiert, setzt die Kristallform offenbar der Verschiebung der Sauerstoffe großen Widerstand entgegen, so daß trotz der sehr schwach sauren Natur des Al_2O_3 auch bei hohen Temperaturen noch ein Ionengitter resultiert.

Da wir das Bestreben haben, neue Verbindungen zu suchen, die bei höheren Temperaturen ein Doppeloxydgitter aufweisen, war es aus dem oben Gesagten notwendig, solche Stoffe auszuwählen, die auf Grund ihrer Struktur bei Zimmertemperatur und ihrer Kristallform eher dazu prädestiniert sind als der Spinell. Sie müssen demnach in einer möglichst niederen Symmetrieklasse kristallisieren; und eine solche Verschiebung der Sauerstoffgitterpunkte, daß Platzwechsel der Einzeloxyde möglich ist, muß verhältnismäßig leicht vonstatten gehen. Von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung A_2BO_4 kommt dabei mit in erster Linie der Olivin, Mg_2SiO_4 , in Frage. Die Kristallform ist rhombisch-bipyramidal, also recht niedrig symmetrisch. Die Gitterpunkte sind bei Zimmertemperatur von den Atomen Mg, Si und O in der Weise besetzt, daß stets vier Sauerstoffe um ein Silicium in Tetraederform angeordnet sind, während das Magnesium sich zwischen sechs Sauerstoffen befindet.¹⁾ Die Entfernung Si-O beträgt beim Olivin, in dem 10% Mg durch Eisen ersetzt ist, 1,81 Å, der Abstand zwischen Mg und O 2,09 Å. Die Einzeloxyde MgO und SiO_2 lassen sich durch kleine Verschiebungen der Sauerstoffe leicht bilden. Aus den BRAGG'schen Untersuchungen geht hervor, daß die Sauerstoffe einander gleichwertig sind. Das gilt aber zunächst nur für Zimmertemperatur. Wie die Struktur bei höherer aussieht, weiß man noch nicht. Es war daher besonders interessant, sie auf Grund des inneren Platzwechsels zu studieren. Die Arbeit reizte um so mehr, als man vor BRAGG's Bestimmungen auf Grund röntgenographischer Ermittlungen annahm, daß die Sauerstoffe nicht gleichwertig im Kristallgitter angeordnet seien.²⁾

Für die Untersuchung der Struktur des Olivins mit Hilfe des inneren Platzwechsels war es notwendig, außer ihm noch solche Verbindungen in den Kreis der Betrachtung einzubeziehen, bei denen das Magnesium und Silicium durch ein anderes Element ersetzt ist, ohne daß die kristallchemischen und andere Eigenschaften sich ändern. An Stelle des Magnesiums kommt dabei an erster Stelle Zink, Eisen oder Nickel in Frage. Zink scheidet aber schon deshalb aus, weil das

¹⁾ W. L. BRAGG u. G. B. BROWN, Z. Kristallogr. **63** (1926), 535.

²⁾ F. RINNE u. Mitarbeiter, Z. Kristallogr. **59** (1924), 230 u. 548.

Zinkorthosilikat eine ganz andere Struktur besitzt, es kristallisiert wie Berylliumsilikat im Phenakitgitter. Eisen kann auch nicht genommen werden, da das Arbeiten mit reinstem Ferroorthosilikat auf sehr große Schwierigkeiten stoßen würde. Alle diese Schwierigkeiten fallen beim Nickelsilikat fort. Dieses kristallisiert nach Untersuchungen von TAYLOR im Olivingitter¹⁾ die Ionengröße des Ni^{++} ist praktisch gleich der des Mg^{++} ($0,78 \text{ \AA}$)²⁾ und die Nickelsilikate sind allgemein isomorph denen der Magnesiumsilikate. Als Ersatz für das Silicium konnte Titan oder Germanium gewählt werden. Das erstere mußte aber ausscheiden, da das Magnesiumorthotitanat nach HOLGERSSON und HERRLIN Spinelltyp bei gewöhnlicher Temperatur aufweist.³⁾ So mußten wir uns dem Magnesiumgermanat zuwenden, über das aber am Anfang der Untersuchung nur bekannt war, daß es existiert und aus wäßrigen Lösungen erhalten werden kann.⁴⁾ Es war aber mit aller Wahrscheinlichkeit anzunehmen und zu erwarten, daß es isomorph dem Olivin sein würde, da die Ionengröße des Ge^{++++} nach V. M. GOLDSCHMIDT⁵⁾ recht ähnlich der des Si^{++++} ist ($0,44 \text{ \AA}$ und $0,39 \text{ \AA}$) und allgemein die kristallchemischen Eigenschaften des Germaniums in seiner vierwertigen Stufe denen des Siliciums sehr ähnlich sind. Selbständige natürlich vorkommende Germanatminerale sind ja nicht bekannt, vielmehr wird das Germanium von Silicium in ausgesprochenem Maße getarnt, soweit es in silikatischen und oxydischen Mineralien vorkommt.

In der Annahme der gleichen Struktur von MgGe_2O_4 und Mg_2SiO_4 wurden wir sehr bestärkt, als wir feststellten, daß die aus den Komponenten MgO und GeO_2 hergestellte Verbindung optisch anisotrop ist, also nicht dem kubischen Spinellgitter angehören konnte. Diese Vermutung bestätigte sich dann durch eine Veröffentlichung von V. M. GOLDSCHMIDT⁶⁾, der fand, daß Mg_2GeO_4 im Olivingitter auftritt, wenn man es aus den beiden Einzeloxyden durch Sinterung im Acetylen-Sauerstoffgebläse bereitet. Die Gitterkonstante des Germanats ist nur um 2% größer als die von Olivin. Beide Verbindungen sind einander isomorph.

¹⁾ N. W. TAYLOR, Z. phys. Chem., B, 9 (1930), 241.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII u. VIII, Norsk. Vidensk. Akad. Mat. Naturv. Kl. 1926, Nr. 2 u. 8.

³⁾ S. HOLGERSSON u. A. HERRLIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 69.

⁴⁾ J. H. MÜLLER, Journ. Am. chem. Soc. 44 (1922), 2494.

⁵⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, l. c.

⁶⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Math. phys. Kl. 1931, 184.

Damit waren die Voraussetzungen für die Untersuchung des inneren Aufbaus von Olivin im Verein mit Ni_2SiO_4 und Mg_2GeO_4 gegeben. Im nachfolgenden soll darüber berichtet werden. Dabei wird nach Besprechung der Bereitung von Ausgangsmaterial und von den einzelnen Verbindungen zuerst die elektrische Leitfähigkeit, dann die Diffusionsversuche und einige Umsetzungen im festen Zustand beschrieben. Zum Schluß wollen wir die aus den gemachten Befunden zu ziehenden Folgerungen für den inneren Aufbau bei höheren Temperaturen abhandeln.

I. Das Ausgangsmaterial und die Darstellung von Mg_2SiO_4 , Ni_2SiO_4 und Mg_2GeO_4

Die zu untersuchenden Verbindungen mußten, wie es auch bei den früher erforschten der Fall war, im allerreinsten Zustand gewonnen werden, damit nicht durch Spuren von Verunreinigungen falsche Effekte besonders bei den elektrischen Leitfähigkeiten hervorgerufen wurden. Als einziger gangbarer Weg erwies sich, wie beim Spinell, die Bereitung durch Reaktion im festen Zustand aus den Einzeloxyden. Eine Ausfällung oder ein Auskristallisieren aus wäßriger Lösung kam ebensowenig in Frage wie die Kristallisation aus irgendeinem Schmelzfluß. Für die Bildung im festen Zustande benötigt man die Oxyde SiO_2 , GeO_2 , MgO und NiO in reinster Form.

SiO_2 : Zur Reindarstellung von alkalifreier Kieselsäure destillierten wir SiCl_4 (reinst von Kahlbaum) vorsichtig in Leitfähigkeitswasser über. Die durch Hydrolyse gebildete Kieselsäuregallerte wurde nach Filtration in Platinschalen erhitzt und dann geglüht. Das schneeweiße Produkt wurde zum Schluß mehrere Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure gekocht, filtriert und erneut geglüht.

GeO_2 : Das Germaniumdioxid wurde aus Germanit¹⁾ gewonnen. Die Aufbereitung des Minerals geschah nach einem etwas modifiziertem Verfahren von DEDE und RUSS²⁾, wie es im Frankfurter chemischen Institut üblich ist.³⁾ Nach Aufschluß des Minerals mit einem Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch und Eindampfen bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen, wurde die erhaltene Masse mit viel konzentrierter Salzsäure aufgenommen und im Chlorstrom der Destillation unterworfen, wobei wir einen Apparat benutzten, der

¹⁾ Ein Teil des Germanits wurde uns in freundlicher Weise von Herrn DEDE zur Verfügung gestellt, einen Teil bezogen wir von der Otavi-Minen- und Eisenbahngesellschaft.

²⁾ L. DEDE u. W. RUSS, Ber. 61 (1928), 2451.

³⁾ Persönliche Mitteilung von R. SCHWARZ.

keinerlei Stopfen- oder Gummiverbindungen, sondern nur Schliffe enthielt. Dabei geht neben Wasser und Salzsäure das Germanium als Tetrachlorid quantitativ über, während alle anderen Bestandteile, auch praktisch alles Arsen, zurückbleiben. Um das Germanium von den letzten Spuren von Arsen zu befreien, wurde das Destillat noch zweimal im Chlorstrom rektifiziert. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, eine ölige aus GeCl_4 bestehende, und eine wäßrige Salzsäurelösung, in der etwas GeCl_4 gelöst ist. Zur Weiterverarbeitung wurde nur das Öl benutzt, während die wäßrige Lösung zu den Rückständen getan wurde. Das GeCl_4 hydrolisierten wir dann mit viel Wasser, wobei sich der größte Teil des Germaniums als GeO_2 in pulveriger, leicht filtrierbarer Form abscheidet. Nach Filtration, Trocknen und Glühen konnte das Präparat zur Darstellung der Germanate benutzt werden.

MgO: Für die Bereitung des MgO gingen wir von Magnesiumbicarbonat (pro analysi von Merck) aus, das wir in Salpetersäure lösten und teilweise mit Ammoniak ausfällten. Das Hydroxyd wurde dann durch Glühen in das Oxyd übergeführt.

NiO ließ sich aus Nickelcarbonat (pro analysi von Merck) durch Glühen bei 1100° rein herstellen.

Mg_2SiO_4 , Mg_2GeO_4 , Ni_3SiO_4 : Aus den so erhaltenen reinsten Oxyden wurden die drei Verbindungen durch Reaktion im festen Zustand erhalten. Dazu glühten wir bei dem Germanat die Gemische der Oxyde im Platintiegel auf 1050° , bei den Silikaten auf 1200° mehrere Tage, wobei wir einen quantitativen Umsatz dadurch erzielten, daß wir die Reaktionsgemische sehr häufig während des Erhitzens pulverten und gründlich verrieben.

Eine Kontrolle der quantitativen Bildung erwies sich auf chemischem Wege als unmöglich. Bei den Magnesiumverbindungen konnte sie durch Aufnahme von Debye-Scherreraufnahmen geführt werden. Die charakteristischen MgO-Linien sind schon bei Anwesenheit von Spuren im Röntgenogramm leicht zu erkennen.¹⁾ Beim Mg_2GeO_4 war außerdem noch eine Kontrolle durch Leitfähigkeitsmessung möglich. Da GeO_2 schon bei 1115° schmilzt, muß bei Anwesenheit von freiem GeO_2 im Germanat entweder unterhalb oder bei dieser Temperatur ein anormales Anwachsen der Leitfähigkeit zu konstatieren sein. Das war aber bei den von uns benutzten Präparaten nicht mehr der Fall.

¹⁾ Bei den Röntgenaufnahmen erfreuten wir uns wieder der Hilfe von Herrn G. WAGNER, dem wir dafür an dieser Stelle danken.

II. Die elektrische Leitfähigkeit der Einzeloxyde.

 SiO_2

Die elektrische Leitfähigkeit von natürlichem Quarz und Quarzglas bei höheren Temperaturen ist schon mehrfach untersucht worden, so neuerdings unter anderem von JOFFÉ¹⁾, SEEMANN²⁾ und WHITMANN.³⁾ Die Leitfähigkeit ist ionogen und stammt zum mindesten zum allergrößten Teil aus den im Quarz befindlichen Verunreinigungen. Ihre Größe ist bei etwa 880° schon recht beträchtlich. So fand z. B. SEEMANN bei dieser Temperatur eine spezifische Leitfähigkeit von etwa $3,7 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Von reinsten gefällter Kieselsäure dagegen ist sie ganz wesentlich geringer und zwar so gering, daß es uns nicht möglich war, von gepreßten Pastillen in der früher beschriebenen Apparatur⁴⁾ unterhalb 1100° meßbare Werte zu erhalten. Bei 1100° beträgt die spezifische Leitfähigkeit ungefähr $3 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Die Aufnahme der Stromspannungskurven bei zwei verschiedenen Tempe-

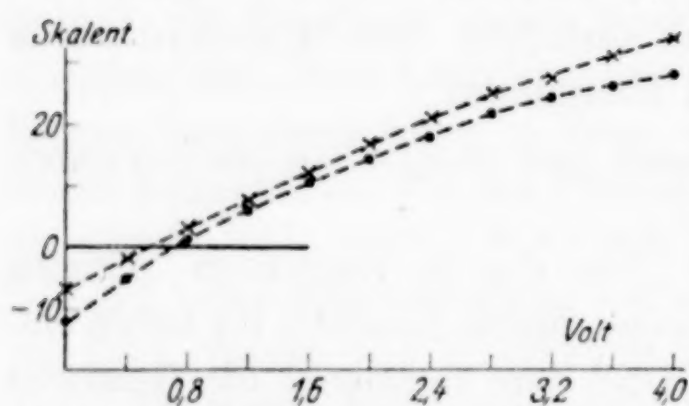


Fig. 1. Stromspannungskurve von SiO_2

× -- × -- × Temp. 1112°

● -- ● -- ● Temp. 1085°

1 Skalent. = $0,6 \cdot 10^{-6}$ Amp.

raturen ergab keine Proportionalität von Strom und Spannung und nach kurzer Elektrolyse trat ein Polarisationsstrom auf. Als Beweis dafür mögen zwei Stromspannungskurven in Fig. 1 aufgezeichnet werden, die erhalten waren, nachdem kurze Zeit bei der angegebenen Temperatur elektrolysiert war. Hieraus geht eindeutig hervor, daß die gemessene Leitfähigkeit

zum mindesten teilweise ionogener Natur ist. Ob sie dem SiO_2 selbst zuzuschreiben ist, oder ob sie aus Verunreinigungen stammt, die vielleicht trotz der vorsichtigen Darstellungsweise in geringstem Maße vorhanden gewesen sind, läßt sich wegen der Kleinheit des Effektes nicht entscheiden. Wenn das erste der Fall ist, so würde das bedeuten, daß aus dem Siliciumdioxidgerüst sich Ionen, möglicherweise Sauerstoffionen, ablösen und im Gitter wandern können.

¹⁾ A. JOFFÉ, Ann. Phys. **72** (1923), 461.

²⁾ H. E. SEEMANN, Phys. Rev. **31** (1928), 119.

³⁾ V. E. WHITMANN, Journ.-Opt. Soc. Am. **12** (1926), 31.

⁴⁾ Vgl. W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 295; **199** (1931), 165.

GeO₂

Die elektrische Leitfähigkeit von Germaniumdioxyd ist bisher noch nicht gemessen worden. Sie ist bei gepreßten Pastillen etwa eine Zehnerpotenz größer als die von Siliciumdioxyd bei der gleichen Temperatur und demnach gut meßbar. Das ist auch verständlich, wenn

Tabelle 1

Temp. in °C	900	950	965	1000	1023	1040	1068	1082	1097	1100
$k \cdot 10^6$	5,1	7,8	9,3	12,8	17,0	20,4	24,3	30,0	40,8	44,3

man bedenkt, daß GeO₂ wesentlich tiefer schmilzt als SiO₂. Die Werte der spezifischen Leitfähigkeit in rez. Ohm finden sich in Tabelle 1 und graphisch in Fig. 2. In der letzteren ist, wie es auch schon stets in den früheren Mitteilungen geschehen ist, der log der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Durch die gefundenen Punkte läßt sich zwanglos eine gerade Linie legen, wie es sehr häufig auch bei anderen festen Stoffen der Fall ist.

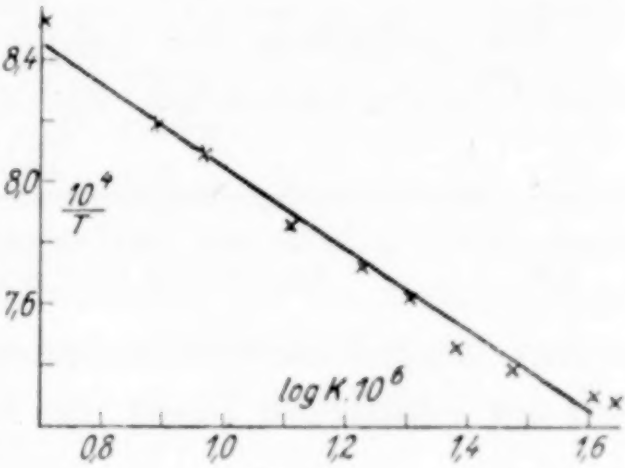


Fig. 2.
Elektrische Leitfähigkeit von GeO₂

Die Leitfähigkeit scheint zum mindesten teilweise ionogener Natur zu sein. Sowohl bei 990° als auch bei 1070° zeigte sich nach Anlegen einer Spannung von etwa 4 Volt sofort ein kräftiger Polarisationsstrom. Aufgenommene Stromspannungskurven ergaben demnach auch keine Proportionalität zwischen Ampere und Volt, wie man eindeutig aus der Fig. 3 erkennen kann.

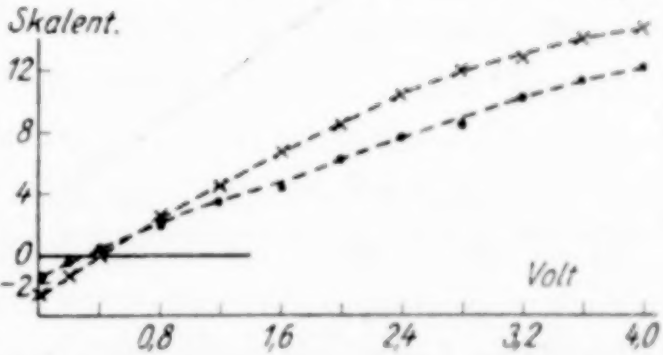


Fig. 3. Stromspannungskurven von GeO₂
× - - × - - × Temp. 1070°
● - - ● - - ● Temp. 990°
1 Skalent. = 8 · 10⁻⁶ Amp.

Die ionogene Leitfähigkeit kann kaum von Spuren von Verunreinigungen herrühren, dazu waren die Effekte zu stark. Wir müssen demnach annehmen, daß sie aus dem Germaniumdioxyd selbst stammt, daß dieses demnach befähigt ist, bei höheren Temperaturen in geringem Maße Ionen abzuspalten.

MgO und NiO

Die elektrische Leitfähigkeit von MgO wurde schon in der Arbeit über die Spinelle beschrieben.¹⁾ Es genügt hier, daran zu erinnern, daß sie äußerst minimal (k bei $1007^\circ = 8,3 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm) und rein elektronisch ist.

Nickeloxyd zeigt, wie zu erwarten war, eine sehr hohe metallische Leitfähigkeit. Da sie uns hier nicht sehr interessierte, haben wir davon Abstand genommen, genaue Messungen vorzunehmen, zumal es dann notwendig gewesen wäre, die Anwesenheit von Ni_2O_3 , das bekanntlich sehr leicht im NiO vorhanden ist, auszuschließen.

III. Die elektrische Leitfähigkeit von Mg_2SiO_4 und Mg_2GeO_4
 Mg_2SiO_4

Die Aufnahme der Leitfähigkeit von Magnesium-orthosilikat ergab keinerlei Anomalien. Sie ist zwar größer als die seiner Kompo-

Tabelle 2

Temp. in $^\circ\text{C}$.	845	895	940	1000	1035	1082	1102	1133	1141	1152	1172
$k \cdot 10^6$	2,3	3,0	5,1	7,6	9,1	12,0	13,8	15,7	16,9	17,5	18,2

nenten, aber doch noch außerordentlich klein. In Tabelle 2 finden sich die gefundenen Daten und in Fig. 4 der kurvenmäßige Verlauf.

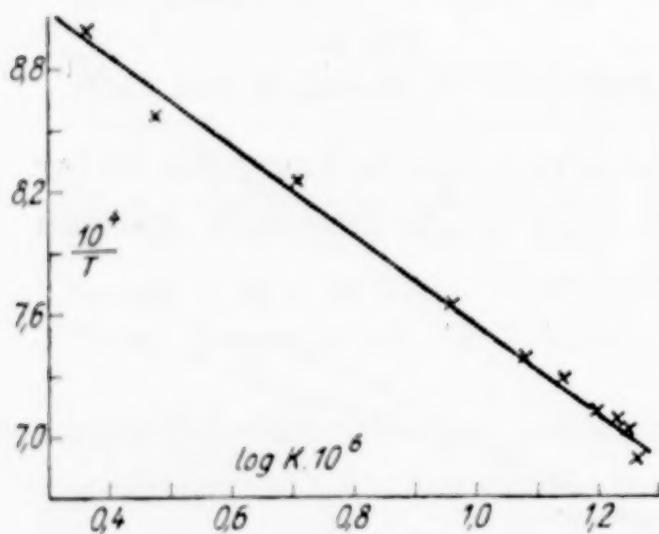


Fig. 4

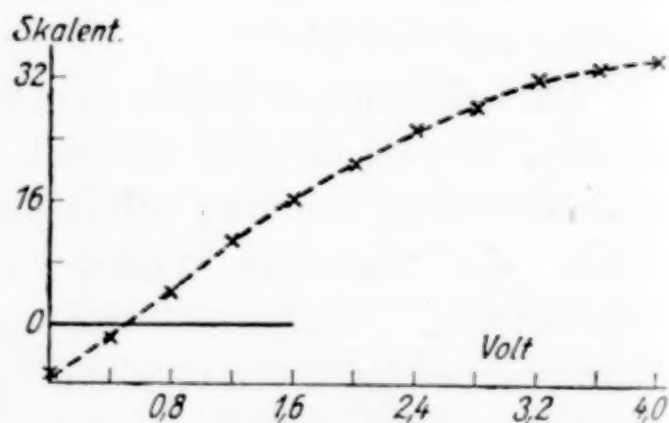
Elektrische Leitfähigkeit Mg_2SiO_4 

Fig. 5

Stromspannungskurve von Mg_2SiO_4
 Temp. 1123° . 1 Skalent. = $8 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Das Magnesiumorthosilikat besitzt Ionenleitfähigkeit. Das geht aus den Stromspannungskurven deutlich hervor, von denen eine als Beispiel in Fig. 5 aufgenommen ist. Sie wurde erhalten, nachdem kurze Zeit eine Spannung von 4 Volt an die Pastille angelegt war. Es erhebt sich nun die für uns sehr wichtige Frage, ob diese Ionenleitfähigkeit aus dem Silikat selbst stammt oder von Verunreinigungen

¹⁾ W. JANDER u. W. STAMM, l. c.

herrührt. Dazu ist folgendes zu sagen: Wenn die Substanz ionogen leitende Verunreinigungen enthält, so können sie höchstens aus der bei der Darstellung verwandten Kieselsäure stammen. Denn das Magnesiumoxyd besaß keinerlei ionogene Leitung, enthält also auch keine Fremdschubstanz, die ionogen leitet. Da aber die GröÙe der Leitfähigkeit von SiO_2 fast eine ganze Zehnerpotenz kleiner ist als die von Mg_2SiO_4 , da weiter die Konzentration der möglichen Verunreinigung sich bei der Darstellung des Silikats um mehr als die Hälfte verringern muß, ist kaum anzunehmen, daß die wesentlich höhere Leitfähigkeit des Mg_2SiO_4 durch diese Verunreinigungen hervorgerufen ist. Aus diesen Gründen müssen wir schließen, daß die Ionenleitfähigkeit dem Kristallgitter des Mg_2SiO_4 zuzuschreiben ist. Als einziges Gegenargument lieÙe sich nur folgendes anführen. Die gefundene Leitfähigkeit kann gemischter Natur sein und zwar wird sie in der Hauptsache durch Elektronen getätigt und nur zum geringen Teil durch Ionen. Die letzteren stammen aus der Verunreinigung. Wenn auch dieser Einwand nicht ganz von der Hand zu weisen ist, so hätte man doch erwarten müssen, daß die Effekte, die man bei den Stromspannungskurven erhalten hat, wesentlich geringer ausgefallen wären.

Mg_2GeO_4

Die Messung des elektrischen Widerstandes von Magnesiumorthogermanat ergab bei den ersten Versuchen oberhalb 1000° merkwürdige Abweichungen von der Regel, daß er mit sinkender Temperatur anwächst. Es fand sich nämlich bei der Aufnahme der Temperatur-Leitfähigkeitskurve, daß der Widerstand bei sinkender Temperatur bis etwa 1050° normal anstieg, dann aber teilweise konstant blieb, teilweise sogar wieder kleiner wurde. Erst unterhalb 1000° fand wieder ein Anwachsen statt. Die weitere Untersuchung ergab, daß diese Anomalie in einem Modifikationswechsel zu suchen ist. Die Umwandlung in eine andere Kristallart geht ziemlich langsam vor sich, so daß Überschreitungerscheiunngen leicht vorkommen. Die elektrische Leitfähigkeit der bei tieferen Temperaturen beständigen Modifikation ist beträchtlich größer als die der Hochtemperaturmodifikation.

Da die Umwandlung nur recht langsam verläuft, war es notwendig, zur Bestimmung der Leitfähigkeit in der Nähe des Umwandlungspunktes längere Zeit — mindestens 1 Stunde — die Temperatur jedesmal konstant zu halten. Da wir, wie es notwendig ist, die Leitfähigkeit stets mit sinkender Temperatur ermittelten, wurden oberhalb

des Modifikationswechsels gut übereinstimmende Werte gefunden. Kurz unterhalb von ihm traten aber trotz der längeren Meßdauer stark schwankende Werte auf und erst 20° tiefer verläuft die Temperatur-Leitfähigkeitskurve wieder normal. Die auf diese Weise ge-

Tabelle 3

Past. I	Temp. in °C	1147	1120	1093	1084	1070	1052	1046	1036	1023	1006	995
	$k \cdot 10^6$	7,5	5,6	4,3	3,8	3,3	3,8 ¹⁾	4,3 ¹⁾	4,6	4,3	3,8	3,5
Past. II	Temp. in °C	1112	1090		1070		1060		1052	1040	1032	1002
	$k \cdot 10^6$	6,0	4,6		3,9		4,3 ¹⁾		4,3	3,8	3,8	3,0
Bemerkungen		Hochtemperatur-modifikation					Modifi-kations-wechsel	Tieftemperatur-modifikation				

fundenen Werte von zwei Pastillen sind in Tabelle 3 und Fig. 6 zusammengestellt. Während die Übereinstimmung oberhalb des Um-

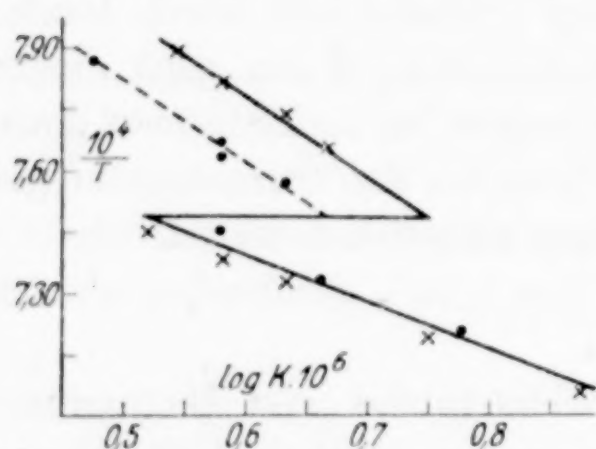


Fig. 6. Leitfähigkeit von Mg_2GeO_4
 × × Pastille I. ● ● Pastille II

Aufnahme von Erhitzungs- oder Abkühlungskurven festzulegen, schlugen fehl. Irgendein Haltepunkt wurde nicht gefunden. Das ist auch nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit eine nur sehr geringe ist.

In ausgezeichnete Weise wurden unsere Versuche bestätigt durch röntgenographische Bestimmungen von V. M. GOLDSCHMIDT, der auch zeigen konnte, daß das Magnesiumorthogermanat in zwei Modifikationen auftritt, einer kubischen, die Spinellgitter aufweist, und einer rhombischen, die im Olivingitter kristallisiert.²⁾ Weiter geht aus den Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT hervor, daß oberhalb des Umwandlungspunktes das Olivingitter stabil ist, unterhalb von ihm das Spinellgitter.

¹⁾ In Fig. 6 nicht mit eingezeichnet.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Nachr. Ges. Wissensch. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1931, 184.

wandlungspunktes zwischen beiden eine befriedigende ist, treten unterhalb von ihm etwas stärkere Differenzen auf. Es ist möglich, daß in Pastille II die Umwandlung noch nicht quantitativ erfolgt ist. Aus den Kurven entnimmt man, daß der Modifikationswechsel bei $1065 \pm 10^\circ \text{C}$ stattfindet.

Versuche, den Umwandlungspunkt auf thermischem Wege durch

Sehr interessant sind die Stromspannungskurven von Mg_2GeO_4 . Oberhalb des Umwandlungspunktes tritt nämlich keinerlei Polarisationsstrom auf, und es herrscht praktisch vollkommene Proportionalität zwischen Volt und Ampere. Das erkennt man deutlich aus den Kurven I und II der Fig. 7. Anders verhält sich das Spinellgitter des Germanats. Hier findet sich stets ein, wenn auch geringer, Polarisationsstrom und die Stromspannungskurven haben Formen wie die Kurve III in Fig. 7. Das letz-

tere beweist, daß im Spinellgitter zum mindesten teilweise sich Ionen an der Elektrizitätsleitung beteiligen. Ob die Leitung aber nur aus Ionen besteht, kann aus diesen Versuchen natürlich nicht geschlossen werden. Die Kurven I und II deuten dagegen an, daß das Olivingitter elektronisch leitet. Es wäre gut, wenn man diesen Befund noch durch andere Tatsachen stützen könnte. Denn, wie TUBANDT¹⁾ des öfteren gezeigt hat, kann auch bei Ionenleitung fester

Stoffe Proportionalität zwischen Volt und Ampere auftreten. Diese Fälle sind aber sehr selten. Leider geben aber die anderen Versuche zur Ermittlung der Art der elektrischen Leitfähigkeit auch kein einwandfreies Resultat, da die Effekte wegen der sehr geringen Größe der Leitfähigkeit stets zu klein waren. So müssen wir uns zunächst mit der Wahrscheinlichkeit begnügen, daß das Olivingitter des Germanats ein Elektronenleiter ist.

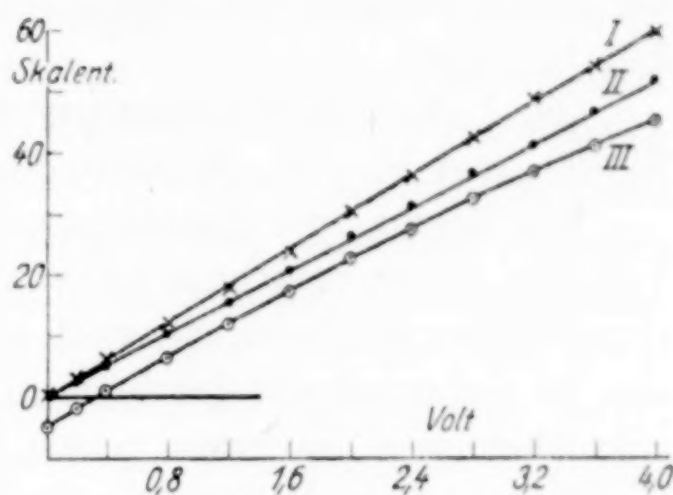


Fig. 7

Stromspannungskurven von Mg_2GeO_4

× — × — × — Temp. 1081°

— ● — ● — ● — Temp. 1010°

○ — ○ — ○ — Temp. 1030°

1 Skalent. = $0,6 \cdot 10^{-6}$ Amp.

IV. Die Diffusionsversuche

Die Diffusionsversuche wurden in der gleichen Weise, wie wir es in den früheren Mitteilungen angegeben haben, vorgenommen. In einem Muffelofen wurden je zwei Pastillen verschiedener Substanzen aufeinandergelegt, durch ein geringes Gewicht belastet und mehrere Tage auf bestimmte Temperaturen erhitzt. Darauf wurde untersucht, wie tief die einzelnen Bestandteile der einen Pastille in der anderen

¹⁾ Vgl. z. B. C. TUBANDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 197.

nachzuweisen waren. Aus der Eindringungstiefe kann man dann nach der bekannten Formel

$$D = \frac{y^2}{2 \cdot c_0 \cdot z}$$

den Diffusionskoeffizient D der Größenordnung nach berechnen. In der Formel bedeutet y die Eindringungstiefe in Zentimeter, c_0 die Konzentration des diffundierenden Stoffes an der Berührungsstelle der beiden Pastillen bei Beginn der Reaktion in Prozenten und z die Zeit in Tagen.

Die Diffusionserscheinungen wurden an den Paaren Mg_2SiO_4 - Ni_2SiO_4 und Mg_2SiO_4 - Mg_2GeO_4 untersucht.

Zur Messung der Eindringungstiefe wurden nach Beendigung des Versuchs dünne Schichten von etwa 0,1 mm Dicke von den Pastillen abgeschliffen und mikrochemisch auf den anderen Partner analysiert, also im Germanat auf Silicium, im Silikat auf Germanium usw. Der mikrochemische Nachweis wurde insofern recht erschwert, als die Silikate mit Soda-Pottasche aufgeschlossen werden mußten, wodurch große Mengen von Fremdsalzen eingeschleppt wurden und die Empfindlichkeit der Nachweise verminderten. Der Nachweis der einzelnen Bestandteile wurde in folgender Weise durchgeführt:

1. Magnesium neben Nickelverbindungen wiesen wir im allgemeinen als Magnesiumammoniumphosphat nach. Nebenbei gelangte auch ein von LEITMEIER und FEIGL¹⁾ angegebenes Farbstoffreagens zur Anwendung: Die alkalische Lösung von p-Nitro-azo-resorzin liefert bei Gegenwart von Magnesium eine blaue Adsorptionsverbindung. In allen Fällen ist es aber notwendig, vor dem Nachweis das Nickel mit Dimethylglyoxim auszufällen.

2. Für Nickel erweist sich Dimethylglyoxim als ideales Reagens.

3. Die Ermittlung des Siliciums in Germanaten geschah nach FEIGL²⁾ mit Ammoniummolybdat und Benzidin. Bei Gegenwart von Silicium bildet sich gelbe Silikomolybdänsäure, die durch Benzidin zu Molybdänblau reduziert wird. Da Germanium jedoch eine völlig analoge Reaktion liefert³⁾, muß dieses vorher quantitativ entfernt werden. Das geschah in einfacher Weise durch viermaliges Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure im Platintiegel, wobei Germanium sich als GeCl_4 verflüchtigt.

¹⁾ F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (1931), 245.

²⁾ F. FEIGL, l. c., 310.

³⁾ R. SCHWARZ u. H. GIESE, Ber. 63 (1930), 2428.

4. Sehr empfindlich ist der Germaniumnachweis in Silikaten mit Hilfe der MARSH'schen Probe nach VOGEL¹⁾ in einer Anordnung, die von PANETH und SCHMIDT-HEBBEL²⁾ angegeben ist. Behandelt man eine auf Germanium zu prüfende Substanz mit naszierendem Wasserstoff, so bildet sich GeH_4 , das hinter der auf 600° erhitzten Stelle der MARSH'schen Röhre einen glänzenden Spiegel von metallischen Germanium liefert, der je nach der Konzentration schwarz, rot oder gelb aussieht.

Die Resultate der Diffusionsmessungen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Alle Versuche wurden mindestens doppelt ausgeführt. Die angegebenen Daten stellen daher Mittelwerte der gut übereinstimmenden Ergebnisse dar. In Spalte 1 ist das untersuchte Salzpaar, in 2 die Temperatur und in 3 die Versuchsdauer verzeichnet; Spalte 4 enthält das Element, dessen Vordringungstiefe in der danebenstehenden Verbindung gemessen wurde; in Spalte 5 findet sich die Tiefe, bis zu der das betreffende Element noch einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Aus dieser Größe wurde nach der oben angegebenen Formel der Diffusionskoeffizient D in cm^2/Tag berechnet (Spalte 6).

Tabelle 4

1	2	3	4		5	6
System	Temp. $^\circ\text{C}$	Versuchs- dauer in Tagen	Nachweis von in		Vor- dringungstiefe in mm	$D \cdot 10^6$ in cm^2/Tag
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Ni}_2\text{SiO}_4$	1150	8	Mg	Ni_2SiO_4	0,2	0,7
			Ni	Mg_2SiO_4	0,5	2,8
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Mg}_2\text{GeO}_4$	1005	3,75	Si	Mg_2GeO_4	0,1 (?)	—
			Ge	Mg_2SiO_4	0,2	—
	1070	5	Si	Mg_2GeO_4	0,5	12,5
			Ge	Mg_2SiO_4	3,3	280
	1200	3,75	Si	Mg_2GeO_4	0,6	24
			Ge	Mg_2SiO_4	3,0	310

Die Versuche ergeben zunächst, daß oberhalb 1000° im Olivin-gitter sowohl das Magnesium (nachgewiesen durch die Fremddiffusion des Ni) als auch das Silicium (nachgewiesen durch die Fremddiffusion des Ge) in irgendeiner Form platzwechseln kann. Auch im Magnesium-germanat ist die Platzwechselgeschwindigkeit sehr gut meßbar. Während die Diffusion des Ni im Mg_2SiO_4 und die des Si im Mg_2GeO_4 normal ist, wurden wir durch die außerordentlich hohe Beweglichkeit des Ge im Olivin oberhalb 1070° (also oberhalb des Umwandlungs-

¹⁾ E. VOGEL, Z. anorg. Chem. **30** (1902), 325.

²⁾ F. PANETH u. E. SCHMIDT-HEBBEL, Ber. **55** (1922), 2622.

punktes des Mg_2GeO_4) überrascht. So hohe Diffusionskoeffizienten hatten wir bisher noch nicht gefunden. Es mußte daher nachgewiesen werden, daß er wirklich auf Platzwechselreaktion beruht und nicht etwa durch Zersetzung des Germanats und Sublimation des GeO_2 hervorgerufen ist. Die völlige Beständigkeit des Germanats ließ sich durch folgenden Versuch zeigen: Abgewogene Mengen von Mg_2GeO_4 , die sich in einem Platinschiffchen befanden, wurden in einem Quarzrohr, das auf der einen Seite verjüngt und auf der anderen durch einen Schliff mit einem Chlorecalciumrohr verbunden war und durch das ein trockener Luftstrom ging, auf 1100° während 35 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit war das Gewicht der Substanz auf 0,1 mg genau konstant geblieben und es konnte auch keinerlei Sublimat, das auf GeO_2 hindeutete, gefunden werden. Eine Wiederholung des Versuchs zeitigte dasselbe Resultat. Daß das Germanium durch Platzwechsel im Kristallgitter, nicht durch Sublimation, in das Silikat eingewandert ist, wird noch durch folgende Tatsache erhärtet: Bei einigen Diffusionsversuchen, die wir mit Magnesiummetasilikat durchführten, kombinierten wir es auch mit Pastillen, die die Zusammensetzung eines Magnesiummetagermanats¹⁾ hatten. Die Eindringungstiefe des Germaniums in dem Metasilikat betrug bei 1070° während einer Versuchsdauer von 5 Tagen nur 0,5 mm gegenüber 3,3 mm im Orthosilikat. Da eine Substanz von der Bruttozusammensetzung MgGeO_3 , einerlei ob es ein Gemisch von Mg_2GeO_4 und GeO_2 oder eine wirkliche Verbindung ist, auf jeden Fall einen höheren Dampfdruck des GeO_2 besitzen muß als das Mg_2GeO_4 , so hätte hier mindestens eine gleichweite Eindringungstiefe wie beim Orthosilikat gefunden werden müssen. Alle diese Tatsachen beweisen eindeutig, daß das Eindringen des Germaniums in das Olivin-gitter auf einer echten Platzwechselreaktion beruht.

Bei 1000° wandert das Germanium nur sehr wenig in das Silikat hinein. Das ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß bei dieser Temperatur das Germanat im Spinellgitter vorliegt, daß also zwischen Mg_2GeO_4 und Mg_2SiO_4 keine unbegrenzte Mischbarkeit vorhanden sein kann. Letzteres ist aber unbedingte Voraussetzung bei unserer Versuchsanordnung, wenn man aus der Eindringungstiefe den Diffusionskoeffizienten berechnen und damit auf die Beweglichkeit der

¹⁾ Wie aus röntgenographischen Aufnahmen hervorgeht, scheint bei Zimmertemperatur eine Verbindung Mg_2GeO_3 nicht zu existieren. Denn in den Debyeogrammen finden sich nur Linien von $\text{Mg}_2\text{GeO}_4 + \text{GeO}_2$. Ob das Metagermanat bei hohen Temperaturen beständig ist, ist noch nicht eindeutig festgestellt worden.

Gitterbestandteile schließen will. Ein Vergleich mit den Versuchen bei 1070 und 1200° ist ebenso nicht statthaft.

V. Reaktionen im festen Zustande zwischen $\text{MgO} + \text{Ni}_2\text{SiO}_4$, $\text{NiO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ und $\text{NiO} + \text{Mg}_2\text{GeO}_4$

Wie wir in den früheren Untersuchungen mitgeteilt haben, können manche Reaktionen im festen Zustand, besonders der von J. A. HEDVALL¹⁾ aufgefundene und genau untersuchte Säureplatzwechsel, öfters Aufschluß über den inneren Aufbau anorganischer Verbindungen geben. Sie wurden daher hier auch wieder angewandt. Die Ausführung geschah in gleicher Weise wie bei der Untersuchung der Wolframate und Spinelle, indem man je eine Pastille eines Silikats bzw. Germanats und eines Oxyds aufeinanderlegte, erhitzte und prüfte, welche Teile diffundiert hatten. Die Ergebnisse waren folgende:

1. $\text{MgO-Ni}_2\text{SiO}_4$. Temperatur 1150°, Einwirkungsdauer 8 Tage. Nach Beendigung des Versuchs ließen sich beide Pastillen leicht auseinandernehmen. An der MgO -Pastille, die porzellanartig hart geworden war, befand sich eine hellgrüne blätterige Masse, die aus einem Mg-Ni -Mischkristall bestand. In der Nickelsilikatpastille konnte man Magnesium bis 0,2 mm tief nachweisen.

2. $\text{NiO-Mg}_2\text{SiO}_4$. Temperatur 1070°, Versuchsdauer 7 Tage. Eine Zwischenschicht hatte sich hier nicht gebildet. Das Nickel war bei 0,4 mm in die Mg_2SiO_4 -Tablette eingedrungen. Auch das SiO_2 hatte sich in geringem Maße aus dem Mg_2SiO_4 frei gemacht und war in das NiO eingewandert (bis 0,3 mm). Magnesium war im Nickeloxyd kaum nachweisbar.

3. $\text{NiO-Mg}_2\text{GeO}_4$. Temperatur 1070°, Einwirkungsdauer 7 Tage. Hier fand sich das gleiche wie bei 2. Beide Pastillen ließen sich leicht voneinander trennen. Im NiO konnte sehr viel Germanium (bis 1,2 mm), aber kaum Magnesium festgestellt werden, in das Germanat war Nickel bis 0,5 mm eingewandert.

Bevor wir die Folgerungen besprechen, muß auf eins aufmerksam gemacht werden: Reaktionen im festen Zustand, bei denen weder Gase oder Flüssigkeiten oder Mischkristalle vorkommen, können bekanntlich nur nach einer Seite verlaufen und zwar nach derjenigen, bei der Wärme entwickelt wird. Wie TAMMANN²⁾ gezeigt hat, besteht nur bei einer Temperatur die Möglichkeit des Nebeneinanderbestehens aller Reaktionspartner, wenn nämlich die Summe der molaren Energien von der Summe der Änderungen der Molwärmen mit der Temperatur gerade auf-

¹⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 181; **128** (1923), 1; **135** (1924), 49; **140** (1924), 243 u. folg. Bände. Vgl. auch die Zusammenfassung in Z. angew. Chemie **44** (1931), 781.

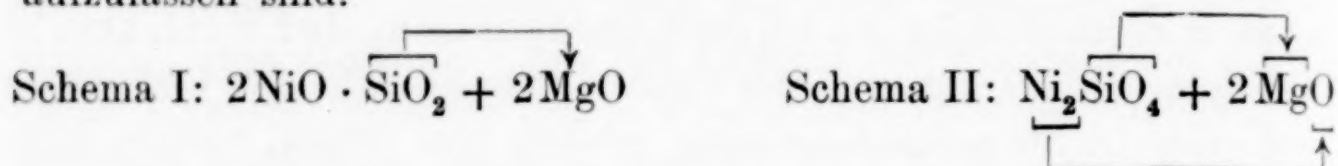
²⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 89.

gehoben wird. Anders ist es, wenn lückenlose Mischkristallbildung zwischen zwei Reaktionsteilnehmern auftritt. Dann sind, wie der eine von uns auseinander-gesetzt hat¹⁾, heterogene Gleichgewichte möglich. Einen solchen Fall haben wir offenbar bei der Reaktion



Die beiden Silikate sind einander isomorph und daher kann sowohl MgO mit Ni_2SiO_4 als auch NiO mit Mg_2SiO_4 reagieren.

Für uns handelt es sich bei diesen Reaktionen wieder um die Frage, ob sie als ein Hinüberspringen des Säureanhydrids von einem Oxyd zum anderen (vgl. Schema I) oder als doppelte Umsetzung (Schema II) aufzufassen sind.



Im zweiten Fall hätten wir es mit einer Ionenreaktion zu tun. Da das MgO bis 1100° und sehr wahrscheinlich auch noch bis 1150° ein reiner Elektronenleiter ist, demnach das Sauerstoffion im MgO-Gitter sehr fest gebunden sein muß, ist anzunehmen, daß die Reaktion $\text{MgO} + \text{Ni}_2\text{SiO}_4$ nach I verläuft. Für die umgekehrte Reaktion (Versuch 2) können wir nicht eindeutig den gleichen Schluß ziehen, da wir nicht wissen, ob neben der hohen metallischen Leitfähigkeit im NiO sich nicht doch noch Spuren von Ionen am Elektrizitätstransport beteiligen. Das gleiche gilt auch für Versuch 3. Trotzdem glauben wir aus Analogiegründen, daß auch hier die Reaktion nach Schema I verläuft.

Im übrigen bestätigen uns die Reaktionen im festen Zustand die Ergebnisse aus den Diffusionsmessungen. Magnesium ist recht wenig, Nickel und Silicium stärker beweglich, am leichtesten wandert das Germanium in diesen Verbindungen.

VI. Der innere Aufbau von Mg_2SiO_4 und Mg_2GeO_4 bei höheren Temperaturen

An Tatsachen, die für die Erkenntnis des inneren Aufbaus bei höheren Temperaturen wichtig sind, entnehmen wir aus den vorhergehenden Abschnitten folgendes:

1. Das Mg_2SiO_4 besitzt eine sehr geringe Ionenleitfähigkeit.
2. Das Mg_2GeO_4 hat bei 1065° einen Umwandlungspunkt, unterhalb dieses kristallisiert es im Spinellgitter, oberhalb ist es isomorph dem Olivin.
3. Die Leitfähigkeit des Spinellgitters ist beim Germanat größer als die des Olivingitters. Die erste ist mit Sicherheit zum mindesten teilweise ionogen, die letztere wahrscheinlich elektronisch.

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1928), 113.

4. Die Fremddiffusion des Germaniums im Mg_2SiO_4 ist zwischen 1070 und 1200° außerordentlich groß. Sie ist eine reine Platzwechselreaktion. Die Beweglichkeit des Nickels im Olivin und des Siliciums im Germanat ist zwar geringer, aber sehr gut meßbar.

5. Reaktionen im festen Zustand zwischen Oxyden und Silikat bzw. Germanat sind als ein Hinüberspringen des Säureanhydrids von einem Oxyd zum anderen aufzufassen.

6. Unter der Voraussetzung, daß die elektrische Leitfähigkeit der beiden Verbindungen rein ionogen ist (was für die Olivinstruktur des Germanats unwahrscheinlich ist) und daß die Überföhrungszahl 0,5 und 1 beträgt (für das schneller wandernde Ion liegt sie dazwischen) kann man nach der Formel

$$D = \frac{R \cdot T}{N} B$$

(R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, N = LOSCHMIDT'sche Zahl, B = Geschwindigkeit unter der Wirkung der Kraft = 1, D = Diffusionskoeffizient) den Selbstdiffusionskoeffizienten des betreffenden Ions berechnen und mit der Fremddiffusion vergleichen. In Tabelle 5 sind die Berechnungen zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Verbindung, 2 die Temperatur, 3 die Leitfähigkeit, wobei die

Tabelle 5

1	2	3	4		5	6
Verbindung	Temp. in °C	$k \cdot 10^6$	$D_{\text{selbst}} \cdot 10^6$		$D_{\text{fremd}} \cdot 10^6$	Fremdsbst.
			$n = 1$	$n = 0,5$		
Mg_2SiO_4	1070	11,5	12,3	6,2	280	Ge
	1200	(19,0)	22	11	310	Ge
	1150	17,5	40	20	2,9	Ni
Mg_2GeO_4	1070	3,3	3,5	1,8	12,5	Si
	1200	(15,6)	18,4	9,2	24	Si

durch Extrapolation erhaltenen durch eine Klammer versehen sind, Spalte 4 die für die Überföhrungszahl $n = 1$ und 0,5 errechneten Koeffizienten der Selbstdiffusion, 5 die Koeffizienten der Fremddiffusion und schließlich 6 die Substanz, mit dessen Hilfe wir die Fremddiffusion bestimmten. Man erkennt, daß D_{fremd} beim Mg_2SiO_4 weit über eine Zehnerpotenz größer ist als D_{selbst} , wenn Germanium die Fremdsbstanz ist, dagegen kleiner, wenn Nickel als Diffusionspartner benutzt wird. Beim Mg_2GeO_4 sind die Zahlen ziemlich gleich.

Wenn man bedenkt, daß die Zahlen der Fremddiffusion, die nach unserem Verfahren gewonnen wurden, stets Minimalgrößen darstellen¹⁾,

¹⁾ Eine genaue Erklärung findet sich in den früheren Mitteilungen.

und daß daher bei allen von uns untersuchten Verbindungen, die echte Ionengitter besitzen, stets D_{fremd} meist wesentlich kleiner ist als D_{selbst} , so muß man zu dem Schluß kommen, daß das Germanium in irgendeiner Form im Magnesiumorthosilikat nicht als Ion, sondern als neutraler Bestandteil wandert. Daraus folgt, daß auch das Silicium in dieser Verbindung sich ebenso verhält. Die einfachste Annahme ist die Beweglichkeit als SiO_2 . Die Schwingungen der Gitterbestandteile im Olivingitter bei Temperaturen oberhalb 1000° führen also zur Existenzmöglichkeit von SiO_2 -Teilchen. Daraus können wir den Schluß ziehen, daß das Magnesiumorthosilikat in der Hauptsache bei höheren Temperaturen im Doppeloxydgitter kristallisiert. Nun ist aber die gefundene Leitfähigkeit ionogener Natur. Wie wir im III. Abschnitt ausführlich auseinandergesetzt haben, stammt diese kaum von Verunreinigungen her, sondern ist dem Silikat selbst zuzuschreiben. Es scheinen demnach neben der Beweglichkeit des SiO_2 noch irgendwelche Ionen, vielleicht Mg^{++} , in geringem Maße sich am Platzwechsel zu beteiligen. Das würde bedeuten, daß im Kristallgitter des Olivins durch die Schwingungen der Gitterbestandteile hervorgerufen an einzelnen Stellen einmal Ionen, dann auch die Einzeloxyde MgO und SiO_2 vorkommen, daß es also zu einer Art Gleichgewicht kommt, das wir formulieren können.

$$\text{Mg}_2^{++}\text{SiO}_4''' \rightleftharpoons 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$$

Daß verschiedenartige Gitterbestandteile in einem Kristall bei Temperaturen, bei denen die Schwingungen erheblich sind, beweglich sein können, ist theoretisch durchaus möglich. Der eine von uns war in der ersten Mitteilung dieses Arbeitsgebiets¹⁾ schon darauf eingegangen. Zum ersten Male gelang der Nachweis FISCHBECK²⁾, der bewies, daß bei der Bildung von Cu_2S aus den Komponenten sowohl Ionen als auch Atome im Kristallgitter platzwechseln können.

Nach dem angeführten Tatsachenmaterial kristallisiert demnach das Magnesiumorthosilikat in einem Doppeloxydgitter, in dem möglicherweise noch Ionen außerdem schwingen können.

Im Olivingitter des Magnesiumorthogermanats wurde D_{fremd} etwas größer als D_{selbst} gefunden. Bei dem letzteren ist aber die Voraussetzung gemacht, daß die Leitfähigkeit rein ionogen sei. Alle Befunde sprechen aber bisher gegen diese Auffassung und wir sind daher der Überzeugung, daß sie rein elektronisch ist. Demnach kann hier

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 286

²⁾ K. FISCHBECK, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 177 und Vortrag auf der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten, April 1932.

die Beweglichkeit der Gitterbestandteile auch nicht von Ionen, sondern muß von neutralen Teilchen herrühren. Wir erhalten demnach das gleiche Resultat wie beim Silikat, daß nämlich bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes bis mindestens 1200° Mg_2GeO_4 im Doppeloxydgitter auftritt.

Anders dagegen verhält sich die Spinellstruktur des Germanats. Hier sind es Ionen, die die Leitfähigkeit hervorrufen. Anormale Beweglichkeiten von Fremdsubstanzen konnten niemals gefunden werden (außer den angeführten wurden auch einige qualitative Diffusionsversuche mit dem Paar Ni_2GeO_4 – Mg_2GeO_4 durchgeführt). Wir können also diese Modifikation des Germanats ebenso wie den Spinell selbst, MgAl_2O_4 , in die Klasse der Ionengitter einreihen.

Damit kommen wir für das Magnesiumorthogermanat zu folgender Vorstellung: Die Ionen Mg und $\text{GeO}_4^{''''}$ oder Mg^{++} , Ge^{++++} und O'' führen im Spinellgitter für sich Schwingungen aus. Durch die polarisierende Kraft des Magnesiums wird bei Erhöhung der Temperatur ein Teil des Sauerstoffs zu diesem herangezogen, während der andere Teil beim Germanium verbleibt. Diese Verzerrungen kann aber das Spinellgitter nicht aushalten, es klappt in die Olivinstruktur um, in dem dann die Molekülbruchstücke MgO und GeO_2 platzwechseln. Das Ionengitter ist in ein Doppeloxydgitter übergegangen.

Das Germanat bildet eine Ausnahme von der Regel, daß bei Polymorphie die Hochtemperaturmodifikation symmetrischer gebaut ist als die bei tieferer Temperatur stabile und damit auch von der von V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ aufgestellten Gesetzmäßigkeit, wonach bei polymorphen Verbindungen A_2BX_4 bei Temperaturerhöhung der Übergang in Richtung Olivin \rightarrow Phenakit \rightarrow Spinellstruktur vor sich geht. Der Grund hierfür ist offenbar in dem oben angegebenen Tatsachenmaterial zu suchen.

Bei der vorstehenden Untersuchung erfreuten wir uns der Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an der Universität Würzburg. Beiden sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Norsk. Vidensk. Akad. i Oslo I. Mat.-Naturv. Kl. (1926), Nr. 2.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1932.

Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. V.**Die ternären Systeme:
ZrO₂-ThO₂-CaO, ZrO₂-ThO₂-MgO,
ZrO₂-BeO-CaO, ZrO₂-BeO-CeO₂**

Von OTTO RUFF, FRITZ EBERT und WILHELM LOERPABEL

Mit 4 Figuren im Text

Die vorausgegangenen Mitteilungen¹⁾ hatten das Verhalten des ZrO₂ gegenüber anderen hochschmelzenden Oxyden in binären Systemen zum Gegenstand, die nachstehende betrifft gleichartige ternäre Systeme. Als zweite Komponente fand einerseits ThO₂, das mit ZrO₂ zwei Mischkristalle und ein Entmischungsgebiet aufweist, andererseits BeO, das mit ZrO₂ keine Verbindung eingeht, neben CaO, MgO und CeO₂ als dritten Komponenten Verwendung.

Experimentelles

Die Mischungen, welche sämtlich $\geq 50\%$ ZrO₂ enthielten, wurden wie früher mit einem Acetylen-Sauerstoffgebläse angeschmolzen und nach dem Erkalten röntgenographisch untersucht. Die Temperaturen beginnenden Schmelzens wurden in den folgenden Diagrammen (1—4) vereinigt, welche wir an Stelle der Hunderte von Einzelzahlen bringen. Das Mischungsverhältnis und die Numerierung der Proben, die in allen vier Systemen die gleichen waren, zeigt die folgende Tabelle 1 S. 311.

Diskussion

Die Diagramme 1—4 betreffen die an der ZrO₂-Ecke gelegenen Viertel der vollständigen ternären Systeme.

In den Systemen I und III (vgl. Tabelle) macht sich die Verbindung CaZrO₃ durch den Temperaturanstieg nach der CaO-Ecke

¹⁾ O. RUFF u. F. EBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 19; O. RUFF, F. EBERT u. E. STEPHAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 215; O. RUFF, F. EBERT u. H. WOITINEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 252; O. RUFF, F. EBERT u. E. STEPHAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 221.

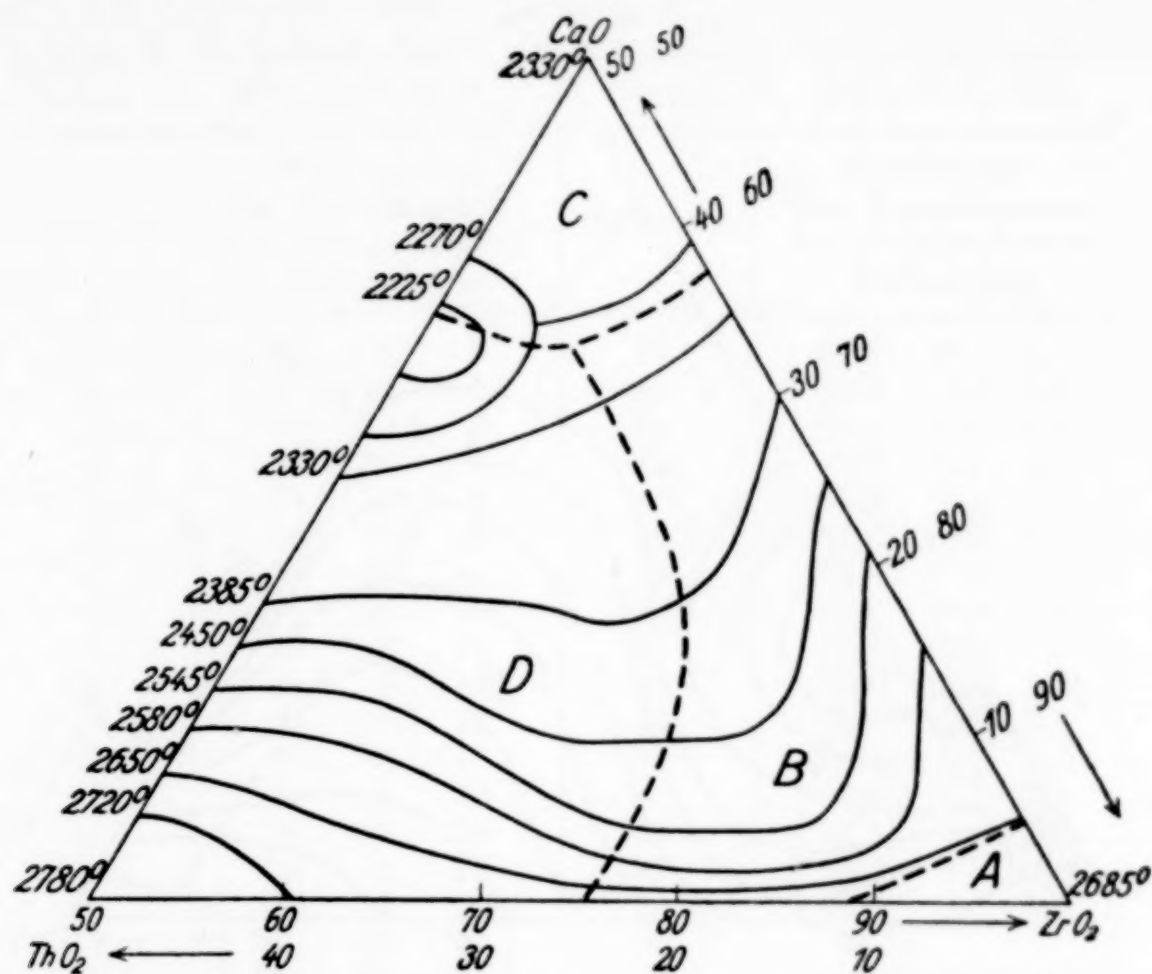


Fig. 1. A: Monokl. ZrO_2 ; B: Ein kub. Mischkristall; C: Ein kub. Mischkristall + CaZrO_3 ; D: Zwei kub. Mischkristalle (Mischungslücke)

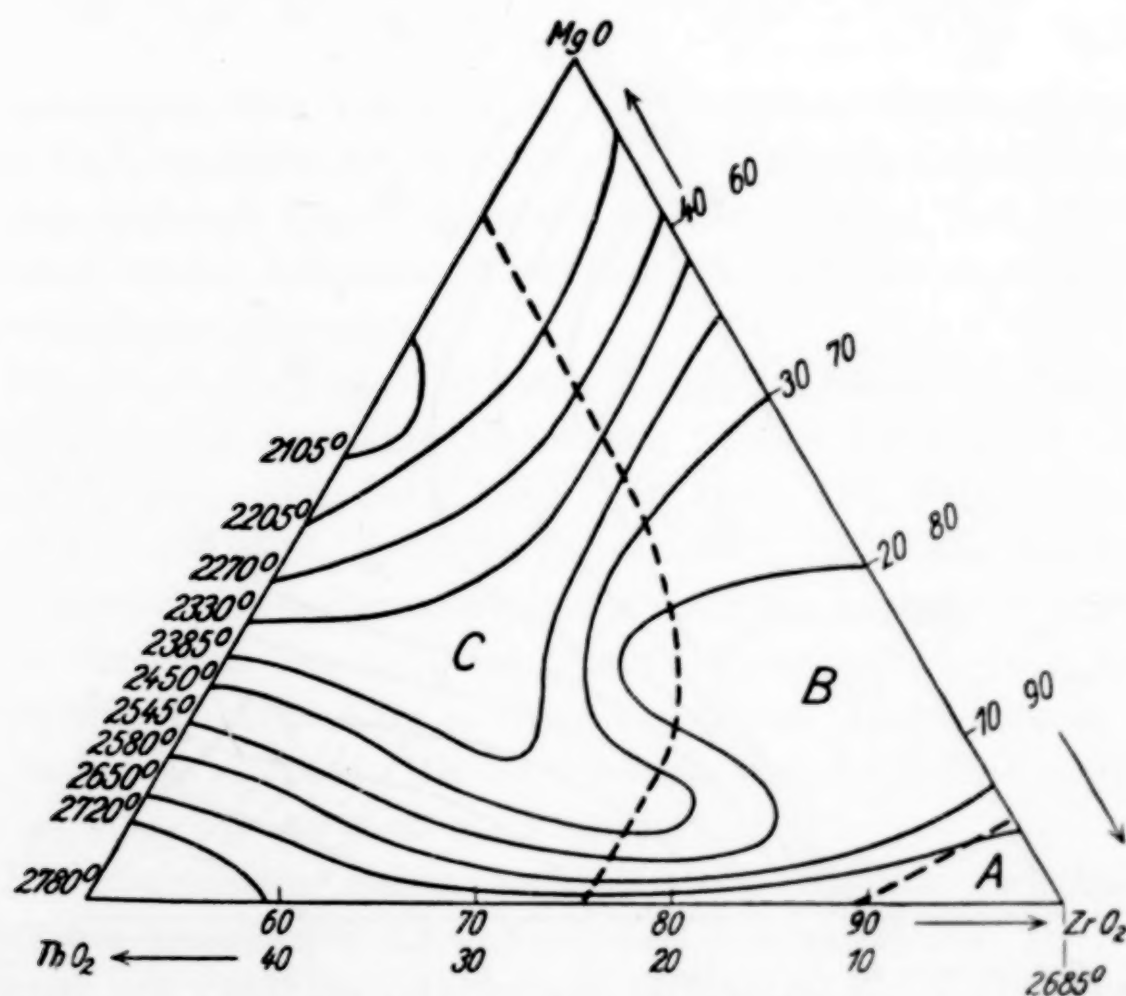


Fig. 2. A: Monoklin. ZrO_2 ; B: Ein kub. Mischkristall; C: Zwei kub. Mischkristalle (Mischungslücke)

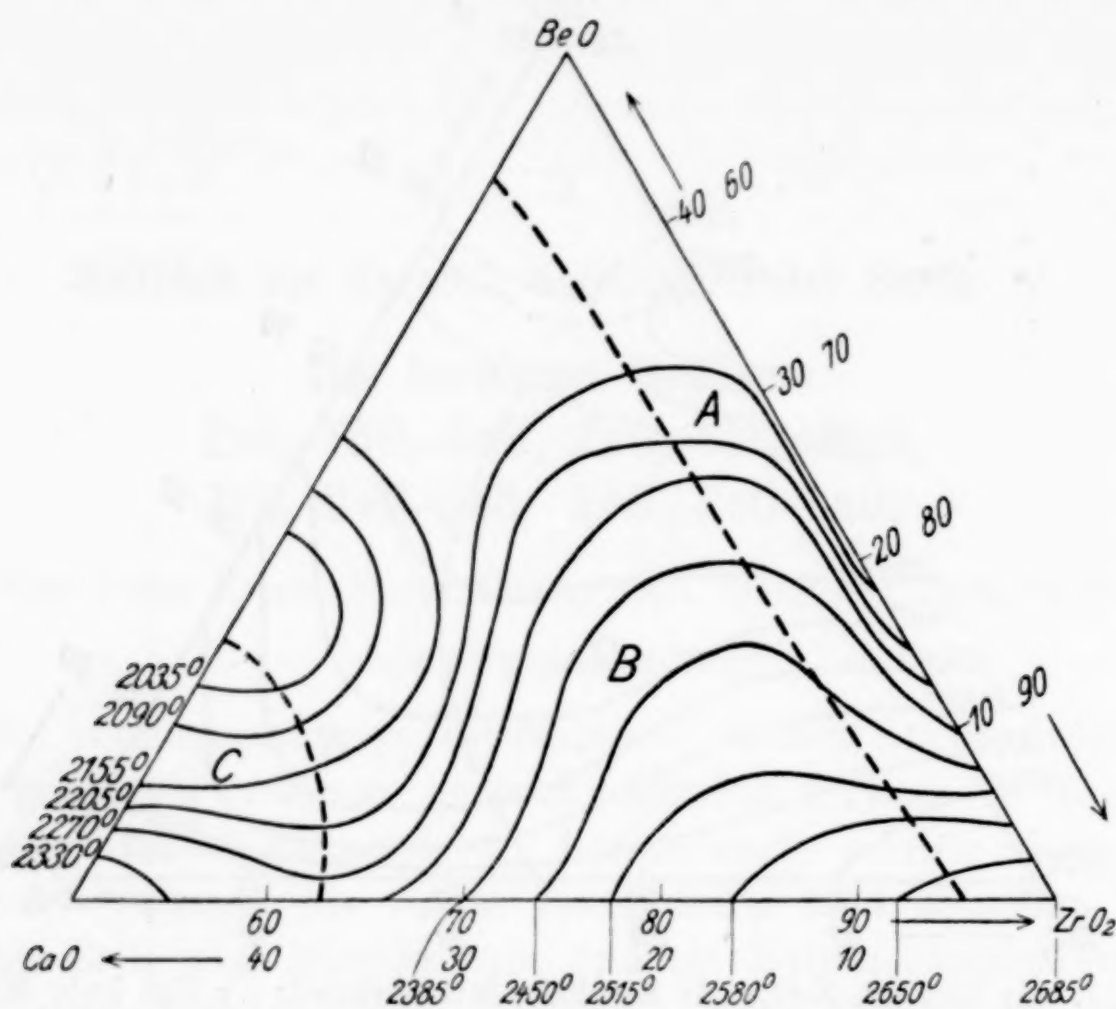


Fig. 3. A: Monokl. ZrO₂; B: Kub. Mischkristall; C: Kub. Mischkristall + CaZrO₃

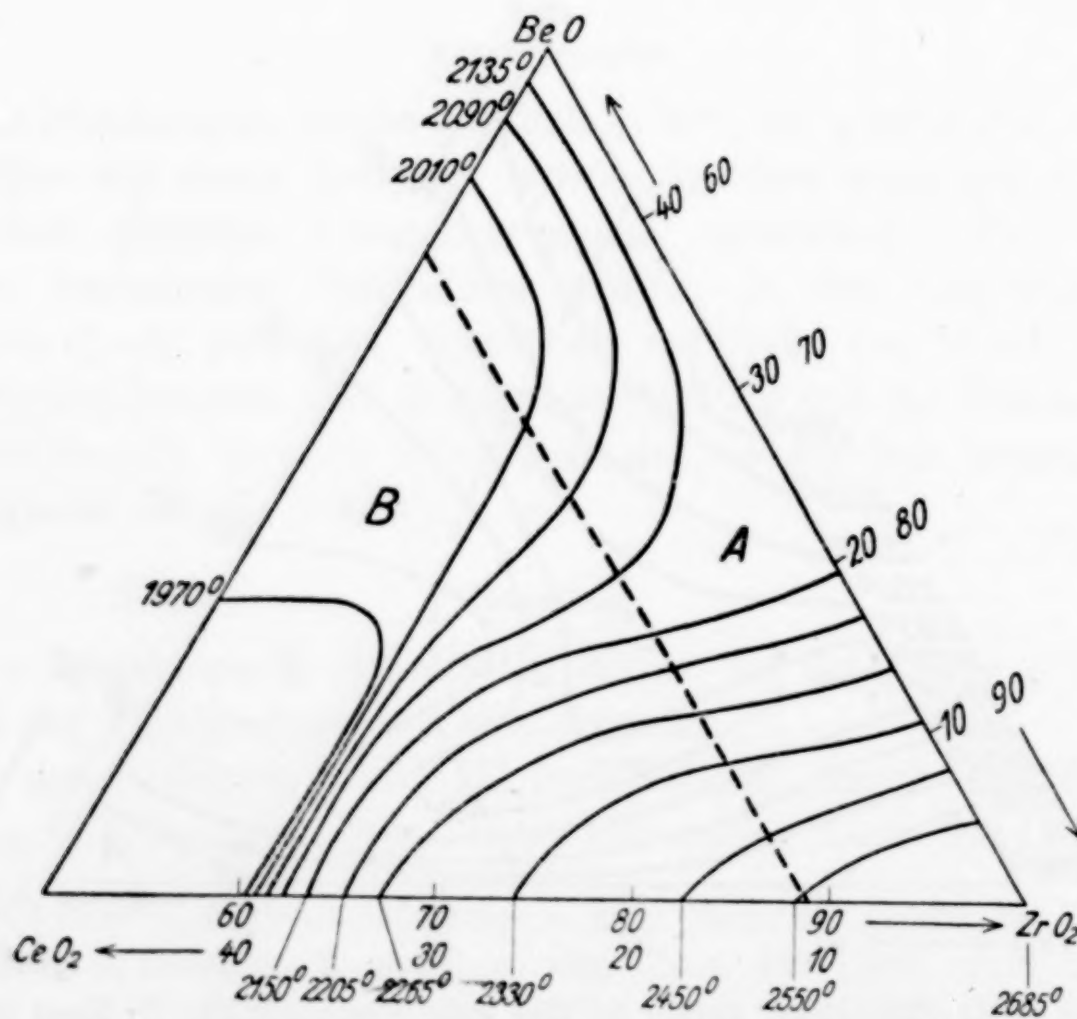


Fig. 4. A: Monokl. ZrO₂; B: Kub. Mischkristall

Tabelle 1

System I: $\text{ZrO}_2\text{--ThO}_2\text{--CaO}$.
System III: $\text{ZrO}_2\text{--CaO--BeO}$.System II: $\text{ZrO}_2\text{--ThO}_2\text{--MgO}$.
System IV: $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--BeO}$.

Probe-Nr.	Molprocente der Komponenten der obengenannten Reihenfolge			Probe-Nr.	Molprocente der Komponenten der obengenannten Reihenfolge		
1	90	5	5	23	87,5	10	2,5
2	85	10	5	24	85,0	12,5	2,5
3	80	15	5	25	82,5	15,0	2,5
4	75	20	5	26	80,0	17,5	2,5
5	70	25	5	27	87,5	7,5	5,0
6	85	5	10	28	82,5	12,5	5,0
7	80	10	10	29	77,5	17,5	5,0
8	75	15	10	30	85,0	7,5	7,5
9	70	20	10	31	82,5	10,0	7,5
10	80	5	15	32	80,0	12,5	7,5
11	75	10	15	33	77,5	15,0	7,5
12	70	15	15	34	92,5	5,0	2,5
13	75	5	20	35	90,0	7,5	2,5
14	70	10	20	36	92,5	2,5	5,0
15	70	5	25	37	90,0	2,5	7,5
16	60	30	10	38	87,5	5,0	7,5
17	50	40	10				
18	60	20	20				
19	50	30	20				
20	60	10	30				
21	50	20	30				
22	50	10	40				

hin bemerkbar, ihre Existenz ist bereits früher festgestellt worden. In den ThO_2 enthaltenden Systemen I und II wird in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen am binären System $\text{ZrO}_2\text{--ThO}_2$ das Auftreten zweier kubischer Mischkristalle und der dazu gehörigen Mischungslücke beobachtet.

Die genaue Lage der ternären Eutektika bleibt in allen Fällen unbestimmt, die ungefähre findet sich in den Systemen I—III bei etwa 50% ZrO_2 , 33% CaO , 17% ThO_2 bzw. 45% ZrO_2 , 30% MgO , 25% ThO_2 bzw. 52% ZrO_2 , 15% BeO , 33% CaO . Die Auswertung der Linienzüge des 4. Systems bereitet vorläufig noch Schwierigkeiten, da das Verhalten des CeO_2 im binären System $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ nur unvollkommen bekannt ist; es tritt bei hohen Temperaturen neben CeO_2 auch das Ce_2O_3 auf. Mit der Untersuchung des $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2(\text{Ce}_2\text{O}_3)$ -Systems sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Die Diagramme zeigen außerdem die Grenzen zwischen dem Gebiet des monoklinen ZrO_2 , kubischen Mischkristallen und, in den Systemen mit CaO , der Verbindung CaZrO_3 .¹⁾ Bei Verwendung von

¹⁾ O. RUFF u. F. EBERT, l. c.

CaO und CeO_2 in Verbindung mit BeO als dritter Komponente ist das monokline Gebiet A verhältnismäßig groß, während es bei Verwendung des ThO_2 zusammen mit CaO bzw. MgO fast verschwindet.

Besonders interessant ist das Auftreten farbloser, durchsichtiger Erstarrungsprodukte.¹⁾ Sie entstehen bei Temperaturen von 2450 bis 2520° C innerhalb der Systeme I—III bei Proben der Zusammensetzung Nr. 2—4. Sie finden sich also bei System III nahe der Übergangslinie vom monoklinen zum kubischen ZrO_2 , und bei den Systemen I und II nahe den Mischungslücken.

Zur Darstellung der Gläser fertigen wir durch Aufstreuen der Mischungen auf eine ZrO_2 -Unterlage durch eine Acetylen-Sauerstoffflamme hindurch gesinterte Stäbchen. Diese werden unter einem 4fachen Brenner gedreht (eine zentrale und drei unter einem Winkel von 45° gegen sie gerichtete Flammen) und langsam durchgeschmolzen.

Eine schärfere Unterteilung von 2,5 zu 2,5 Mol-% (Proben Nr. 23—38) gestattete eine genauere Umgrenzung des Gebietes durchsichtiger Schmelzen. Besonders ist es die Probe 29 (77,5% ZrO_2 ; 17,5% ThO_2 und 5% MgO bzw. CaO), welche Erstarrungsprodukte von größter Klarheit, Farblosigkeit, Härte und hohem, dem des Diamanten naheliegenden Brechungsexponenten (2,21) liefert.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die durchsichtigen Produkte bei gekreuzten Nikols vollständige Auslöschung. Die Interferenzlinien ihrer DEBYE-SCHERRER-Diagramme sind stark verbreitert und verschwinden bereits bei einem Ablenkungswinkel von etwa 50° (Cu-K-Strahlung) in der Schleierschwärzung. Ein vollständiges Verschwinden der DEBYE-Interferenzen, d. h. ein gänzlich Glasigwerden, scheint sich durch mehrfaches und längeres Durchschmelzen erreichen zu lassen.

Wir hoffen, daß die neuen Gläser wegen ihrer Härte und Lichtbrechung die Zahl der Formen der sogenannten synthetischen Edelsteine vermehren und wegen ihrer außerordentlichen Temperaturbeständigkeit als Konstruktionsmaterial hochfeuerfester, mehr oder weniger durchsichtiger Geräte Verwendung finden werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Bereitstellung der Mittel zum Durchführen obiger Arbeit.

¹⁾ D.R.P. Nr. 556 925.

Breslau, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1932.

Untersuchungen über die Hydrothermalsynthese von Calciumhydroaluminaten

VON SHOICHIRO NAGAI

Analog zu seinen früheren Studien über die hydrothermale Synthese von Calciumhydrosilikaten aus freiem Kalk und Kieselsäure beim Erhitzen im Autoklaven mit gesättigtem Wasserdampf¹⁾ studierte Verfasser auch die Bildung von Kalkhydroaluminaten unter Druck. Die sich dabei ergebenden Hydroaluminat vom Typus $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ stehen in wichtiger Beziehung zu der Hydratation der abbindenden Zementbestandteile. Es sei hier besonders erinnert an die Ergebnisse der Arbeiten von T. THORVALDSON c. s.²⁾, welche die Existenz von Hydraten des Tricalciumaluminats mit 6, $1\frac{1}{2}$, 12, $10\frac{1}{2}$, 8 usw. Mol. Wasser sichergestellt hatten.

Die vorliegende Arbeit bringt vorläufige Mitteilungen über eigene Versuche, die an anderer Stelle³⁾ ausführlicher dargelegt werden sollen.

I. Verfahren der hydrothermalen Synthese und Untersuchung der vorläufigen Ergebnisse

THORVALDSON c. s. hatte bereits in seinen Mitteilungen über die hydratisierten Kalkaluminat auf die hydrothermale Bildung solcher Stoffe direkt aus Kalk und Tonerde hingewiesen, doch nicht näher darüber berichtet. Infolgedessen ging Verfasser dazu über, durch vorläufige Versuche entsprechend sich zu orientieren. Es wurden zwei Gemenge hergestellt: Nr. 232 aus Aluminiumhydroxyd und frisch calciniertem Kalk, und Nr. 254 aus Tonerdehydrat, welches 3 Stunden bei 600° calciniert wurde, mit Kalk, jeweils in äquimolekularem Mischungsverhältnis: $\text{CaO}:\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (1:1) und $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1).

3—5 g dieser Gemenge wurden in einem Nickeltiegel eingewogen und dieser dann in einen Kupferbehälter eingesetzt, der im Autoklaven in gesättigtem Wasserdampf unter folgenden Bedingungen

¹⁾ S. NAGAI, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932), 177—195, sowie die in japanischer Sprache erschienenen Abhandlungen im Journ. Soc. Chem. Ind. Jap. **34** (1931), 619, 896ff.

²⁾ T. THORVALDSON, Canad. Journ. Res. **1** (1929), 36ff.

³⁾ S. NAGAI, Journ. chem. Soc. Ind. Jap. im Druck.

erhitzt wurde: 1. Druck von 5 kg/cm^2 ; 2. Temperaturen von 152° bis 154° ; 3. Zeitdauer 1 Tag. Nach der Erhitung wurden die Produkte bis zu konstantem Gewicht über Ätzkalk im Exsikkator aufbewahrt. Die völlig getrockneten Produkte wurden alsdann nach folgenden analytischen Bestimmungen charakterisiert:

1. Gewichtszunahme bei der hydrothermalen Exposition.
2. Glühverlust.
3. Unlöslicher Rückstand nach Behandlung mit 10%iger Soda-lösung auf dem Wasserbad; Auswaschen mit Wasser und zuletzt mit 5%iger Salzsäure.
4. Freier Kalk durch Titration nach der EMLEY'schen Methode bzw. nach der von LERCH und BOGUE modifizierten Bestimmung.
5. Gesamter Kalkgehalt.
6. Gebundener Kalk, als Differenz zwischen Gesamtkalk und freiem Kalk.
7. Prozentisches Verhältnis zwischen gebundenem und gesamtem Kalk.
8. Gesamte Tonerde.
9. Lösliche Tonerde aus den Filtraten von 3.
10. Prozentisches Verhältnis von löslicher Tonerde zur gesamten.
11. Verhältnis zwischen gebundenem Kalk und löslicher Tonerde.
12. Molekularverhältnis zwischen gebundenem Kalk und löslicher Tonerde.

Aus den in Tabelle 1 wiedergegebenen Zahlen erkennt man, daß bei Versuch 232 sich 87% des Kalks mit Tonerde verbunden haben. Das Aluminiumhydroxyd hatte sein Wasser abgegeben, und ging in das Monohydrat über; gleichzeitig hat sich der freie Kalk in Kalkhydrat verwandelt. Ohne Bildung von Aluminathydraten müßten 9% Gewichtsabnahme gefunden werden, es ergaben sich aber nur 3%; die Differenz von 6% Wasser ging also zur Bildung eines Hydrats $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ in Bindung ein.

Bei dem Versuch 254 ist die starke Gewichtszunahme von 23% sowohl auf die Hydratation des Kalks wie auch auf Bildung eines Aluminathydrats zurückzuführen. Das molekulare Verhältnis des gebundenen Kalks zur löslichen Tonerde ist bei Nr. 232: 2,40, bei Nr. 254: 1,98; die Bindung des Kalks an die Tonerde ist im ersteren Fall eine vollständigere als im zweiten. In beiden Fällen erkennt man die Möglichkeit der Bildung eines Hydrats von Dicalciumaluminat bzw. eines Gemisches desselben mit einem Tricalciumaluminat.

Tabelle 1

	Nr. 232	Nr. 254	Nr. 234	Nr. 235	Nr. 256	Nr. 239
Gemengesatz	CaO 1 mol. Al ₂ (OH) ₆ 1 mol.	CaO 1 mol. Al ₂ O ₃ 1 m.	1 m-CaO 1 m- Al ₂ (OH) ₆	1 m-CaO 1 m- Al ₂ (OH) ₆	1 m-CaO 1 m-Al ₂ O ₃ (calc. bei 800° C)	1 m-CaO 1 m-Al ₂ O ₃ (calc. bei 1000° C)
Erhitzungsbedingungen .	5 kg/cm ² etwa 152–154°C 1 Tag	5 kg/cm ² etwa 152–154°C 1 Tag	10 kg/cm ² etwa 180–182°C 1 Tag	20 kg/cm ² etwa 211–213°C 1 Tag	5 kg/cm ² etwa 152–154°C 1 Tag	5 kg/cm ² etwa 152–154°C 1 Tag
1. Gewichtszunahme . .	(–)3,05 %	23,14 %	(–)2,10 %	(–)3,86 %	23,35 %	22,65 %
2. Glühverlust	23,76	22,65	24,98	23,21	21,87	22,39
3. Unlös. Rückstand .	31,41	32,83	31,11	33,84	32,04	31,36
4. Freier Kalk	3,53	9,10	3,73	2,38	6,99	5,62
5. Gesamter Kalk . . .	27,07	27,40	26,84	27,10	27,10	27,32
6. Gebundener Kalk . .	23,54	18,30	23,11	24,72	20,11	21,70
7. % gebundener Kalk.	87,0	66,8	86,1	91,2	74,2	79,4
8. Gesamte Tonerde . .	49,02	49,55	47,90	49,32	49,42	50,34
9. Lösliche Tonerde . .	17,86	16,72	17,19	15,78	17,21	18,91
10. % gebundene Tonerde	36,4	33,7	35,9	31,3	34,8	37,6
11. Verhältnis geb. CaO zu lösl. Al ₂ O ₃	1,32	1,09	1,34	1,57	1,17	1,15
12. Molekularverhältnis geb. CaO/lösl. Al ₂ O ₃ .	2,40	1,98	2,44	2,85	2,12	2,09

II. Hydrothermale Reaktion zwischen Kalk und Aluminiumhydroxyd

Nach den vorläufigen Ergebnissen des Versuchs Nr. 232 wurden nun weitere Versuche systematisch angesetzt, welche mit ihren Ergebnissen aus Tabelle 1 zu ersehen sind.

Die Versuche Nr. 232 und 234 gaben nahezu die gleichen Resultate, Nr. 235 aber einen höheren Wert für die Bindung des Kalks, niedrigere für die Bindung der Tonerde; es werden also bei Erhöhung des Drucks und der Temperatur merkliche Verschiebungen des Reaktionsverlaufs beobachtet. Das Molekularverhältnis CaO:Al₂O₃ nimmt in dem gebildeten Aluminatgemenge zu, welches auch wieder aus Di- und Tricalciumaluminathydraten bestehen muß.

III. Hydrothermale Reaktion zwischen Kalk und Tonerde

Es wurde in Fortsetzung der Ergebnisse des orientierenden Versuchs Nr. 254 weiterhin geprüft, welchen Einfluß eine Änderung der Kalzinationstemperaturen des Tonerdehydrats habe. Als Erhitzungstemperaturen der Tonerde wurden 600, 800 und 1000° gewählt, bei einer Dauer von 3 Stunden. Die äquimolekularen Gemenge der Produkte mit frischgebranntem Kalk wurden ganz entsprechend den oben geschilderten Versuchen angesetzt und im Autoklaven exponiert (Tabelle 1).

Alle drei Versuche stimmen in ihren Ergebnissen so gut wie völlig überein; das molekulare Verhältnis von $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ erscheint in den gebildeten Hydraten stets als 2,0:1, was also auf das Dicalciumaluminathydrat hindeutet.

IV. Hydrothermale Bindung zwischen Kalk und Tonerde bei verschiedenem Mischungsverhältnis

Entsprechend den früheren Ergebnissen wurden auch Mischungen des molekularen Verhältnisses von $4\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (4:1), $3\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (3:1), $2\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (2:1) und $1\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1) angesetzt und zwar aus frisch gebranntem Ätzkalk und Tonerde, die 3 Stunden bei 1000° calciniert worden war. Die Ergebnisse (Tabelle 2) zeigen deutlich, daß der prozentische Anteil des gebundenen Kalks gegenüber dem gesamten mit abnehmendem Kalkgehalt der Mischung sich nicht stark verändert; der prozentische Anteil der löslichen Tonerde gegenüber der gesamten aber nimmt von Nr. 265 auf 262 stark ab. In Nr. 265 ist das Molekularverhältnis im Aluminathydrat 3,0, und es sinkt bei Nr. 262 auf 2,0.

Tabelle 2

	Nr. 265	Nr. 260	Nr. 261	Nr. 262
Gemengesatz	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaO 4 mol.} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 1 mol.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaO 3 mol.} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 1 mol.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaO 2 mol.} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 1 mol.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaO 1 mol.} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 1 mol.} \end{array} \right.$
Erhitzungsbedingungen .	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ kg/cm}^2 \\ \text{etwa} \\ 180\text{—}182^\circ \text{ C} \\ 1 \text{ Tag} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ kg/cm}^2 \\ \text{etwa} \\ 180\text{—}182^\circ \text{ C} \\ 1 \text{ Tag} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ kg/cm}^2 \\ \text{etwa} \\ 180\text{—}182^\circ \text{ C} \\ 1 \text{ Tag} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ kg/cm}^2 \\ \text{etwa} \\ 180\text{—}182^\circ \text{ C} \\ 1 \text{ Tag} \end{array} \right.$
1. Gewichtszunahme . .	37,08 %	34,59 %	30,57 %	16,20 %
2. Glühverlust	28,03	25,91	20,71	14,18
3. Unlösl. Rückstand . .	1,14	6,09	15,04	30,99
4. Freier Kalk	15,17	11,92	10,12	7,99
5. Gesamter Kalk . . .	49,05	45,99	41,40	30,58
6. Gebundener Kalk . .	33,88	34,07	31,08	22,59
7. % gebundener Kalk .	69,1	74,1	75,6	73,9
8. Gesamte Tonerde . .	21,99	27,55	37,70	55,24
9. Lösliche Tonerde . .	20,85	22,46	22,66	20,25
10. % gebundene Tonerde	94,8	81,5	60,1	36,8
11. Verhältnis geb. CaO zu lösl. Al_2O_3	1,63	1,52	1,37	1,12
12. Molekularverhältnis geb. CaO/lösl. Al_2O_3 .	2,95	2,76	2,49	2,03

V. Berechnung der Zusammensetzung der Kalkaluminathydrate

In den Tabellen 1 und 2 setzt sich der Glühverlust aus dem Wassergehalt des Kalkhydratüberschusses und dem Wassergehalt der Aluminathydrate zusammen. Den ersteren Betrag kann man leicht

aus dem Gehalt des Produkts an freiem Kalk berechnen, wenn man diesen mit 0,321 multipliziert (dem Molekularverhältnis von $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$). Man erhält also den Wassergehalt der Aluminathydrate aus der Differenz der Gesamtmenge des gebundenen Wassers und des in Kalkhydrat gebundenen.

Nach diesem Verfahren wurden nunmehr die Wassergehalte der jeweils gebildeten Aluminathydrate der Versuche in Tabelle 3 und 4 berechnet (Tabelle 3). Die sich ergebenden Formeln der Hydrate beziehen sich stets auf $\text{Al}_2\text{O}_3 (y) = 1$. Man erkennt, daß die Versuche Nr. 254, 256 und 239 Dicalciumaluminat mit bzw. 7, 6 oder 3 Mol. Wasser ergaben; von diesen sind die beiden ersteren Produkte wohl in naher Beziehung zu den von ALLEN und ROGERS¹⁾ bzw. von LA FUMA²⁾ oder KOYANAGI³⁾ angegebenen Hydraten⁴⁾, die bei der direkten Hydratation von Tonerdezementen beobachtet wurden. Sehr bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß bei der hydrothermalen Wässerung eines äquimolekularen Gemenges von Kalk und Tonerde bei niedrigerem Druck (5 kg/cm^2) und niedrigerer Temperatur ($152\text{—}154^\circ$) ein Hexa- oder Heptahydrat des Dicalciumaluminats erhalten wird, bei höherem Druck (10 kg/cm^2) und höherer Temperatur ($180\text{—}182^\circ$) ein Trihydrat.

Tabelle 3

Nr. des Versuchs	Gebund. CaO	Gebund. Al_2O_3	Gebund. H_2O	Gesamtmenge der Calciumhydroaluminat	Molekularverhältnisse	Ber. Formel der Calciumhydroaluminat
254	18,30%	16,72%	19,73%	54,72 %	1,99:1,00:6,68	{ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
256	20,11	17,21	20,63	57,95	2,12:1,00:6,78	
239	21,76	18,91	20,59	61,26	2,09:1,00:6,16	
265	33,88	20,85	23,16	77,89	2,95:1,00:6,28	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
260	34,07	22,46	22,08	78,61	2,76:1,00:5,57	{ Gemenge von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
261	31,08	22,66	17,46	71,20	2,49:1,00:4,36	
262	22,59	20,25	11,61	54,45	2,03:1,00:3,24	

Das Gemenge mit dem höchsten Kalkgehalt (4:1) Nr. 265 ergab das von THORVALDSON c. s. beschriebene Hexahydrat des Tricalciumaluminats. Nach THORVALDSON ist dieses Hydrat bei den Bedingungen

¹⁾ ALLEN u. ROGERS, Am. Chem. Journ. **24** (1900), 304.

²⁾ LA FUMA, Thèse Univers. Paris 1925.

³⁾ K. KOYANAGI, Journ. Soc. Chem. Ind. Jap. **34** (1931), 799; Rev. 19th General Meeting Assoc. Portland Cement Engin. Jap. 1930.

⁴⁾ Vgl. auch H. E. SCHWIETE u. H. ELSNER v. GRONOW, Tonind.-Ztg. **56** (1932), Nr. 16, S. 222.

der vorstehenden Hydrothermalsynthesen besonders stabil und geht erst beim Erhitzen auf mehr als 300° in Hydrate mit 1,5 oder 1 Mol. Wasser über. Die von THORVALDSON c. s. gleichfalls beschriebenen höheren Hydrate mit 8, $10\frac{1}{2}$ und 12 Mol. Wasser sind bei den Druck-Temperaturbedingungen der Hydrothermalsynthese nicht mehr stabil.

Die Gemenge 3:1 bzw. 2:1 (Versuche Nr. 260 und 261) ergaben wiederum Gemische von Tricalciumaluminathexahydrat und Dicalciumaluminattri-hydrat.

Zusammenfassung

Bei der Hydrothermalsynthese verschiedener Gemenge von Kalk und Tonerde (bzw. Tonerdehydrat) ergaben sich nach der Berechnung der analytischen Daten die Aluminathydrate $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; oder $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Das Tricalciumaluminathexahydrat ist identisch mit dem von THORVALDSON c. s. gefundenen Hydrat, welches bei der direkten Hydratation des wasserfreien Tricalciumaluminats sich bildet. Die Hydrate des Dicalciumaluminats bilden sich bei Hydrothermalbedingungen niedrigerer Temperaturen und Drucke mit 7 bzw. 6 Mol. Wasser, bei höheren Drucken und Temperaturen entsteht das niedrigere Hydrat mit 3 Mol. Wasser. Die Hydrate sind bis jetzt noch nicht in reinem Zustande dargestellt, sie müssen noch näher untersucht werden. Verfasser möchte dies in Analogie zu seinen synthetischen Hydrothermalversuchen über die Kalksilikathydrate vornehmen, über welche später berichtet wird.

Zum Schluß wünscht der Verfasser Herrn Prof. Dr. W. EITEL in Berlin-Dahlem seinen herzlichen Dank für die freundliche Beratung bei seinen Arbeiten auszusprechen.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Tokyo (Japan), Institut für Silikatindustrie, Fachabteilung für angewandte Chemie, Fakultät für Ingenieurwesen an der Kaiserlichen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1932.

Über ein wasserfreies blaues Eisenphosphat

Von G. TAMMANN und H. O. v. SAMSON-HIMMELSTJERNA

Ferriphosphat, FePO_4 , fällt mit Ammoniumphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, wird beim Erhitzen auf 700° dunkelblau, während Ferriphosphat, gefällt mit Natriumphosphat, beim Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt, 890° , seine gelblich weiße Farbe nicht wesentlich ändert.

Der Grund für diesen Unterschied ist darin zu suchen, daß beim Erhitzen aus dem bei der Fällung eingeschlossenen Ammoniumphosphat sich Stickstoff und Wasserstoff entwickeln und der Wasserstoff reduzierend auf das Ferriphosphat wirkt. Hierbei entsteht P_2O_5 aus dem Ammoniumphosphat, und außerdem kann P_2O_5 auch bei der Reduktion des $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ zu $3(\text{FeO}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ entstehen. Zur Bildung des blauen Phosphats ist notwendig: 1. Die Reduktion eines Teils des Fe_2O_3 , und 2. daß der P_2O_5 -Gehalt nicht unter das Verhältnis $2\text{FeO}:1\text{P}_2\text{O}_5$ sinkt. Diese Bedingungen werden durch folgende Versuche bestimmt.

Da die Fällungen von Ferrisalzen mit Natrium- oder Ammoniumphosphat gelatinöse, nicht auswaschbare Niederschläge darstellen, so wurden sie zur Überführung in körnige, auswaschbare Fällungen in folgender Weise behandelt. Nachdem das gefällte Ferriphosphat durch Dekantieren und Absaugen von der Lösung getrennt und durch Glühen von Ammoniumsalzen befreit war, wurde es in konzentrierter Salzsäure gelöst. Zur Entfernung der Salzsäure wurde die Lösung eingedampft, Wasser zugesetzt, wieder eingedampft und Wasser zugesetzt. Durch mehrfache Wiederholung dieser Manipulation wurde entsprechend der Entfernung der Salzsäure ein leicht auswaschbares weißes Ferriphosphat erhalten.

Das so aus einer Fällung mit Ammoniumphosphat hergestellte Ferriphosphat enthielt noch Spuren von Ammonium und wurde bei schnellem Erhitzen auf 700° schwachblau, bei längerer Glühdauer (20 Minuten) wurde es wieder weiß. Verreibt man dieses beim Glühen weiß gewordene Phosphat mit Ammoniumphosphat und erhitzt es, so wird es dunkelblau. Der Gehalt an FeO in dem mit Ammoniumphosphat geglühten dunkelblauen Eisenphosphat wurde durch Lösen des Pulvers in Flußsäure und Titrieren mit einer Permanganatlösung

zu 5% ermittelt. Da die Auflösung 12 Stunden in Anspruch nahm, so ist eine Oxydation des Ferrofluorids nicht ausgeschlossen, der gefundene Wert von 5% FeO kann also auch zu klein ausgefallen sein. Schon ein Zusatz von 0,005 g Ammoniumphosphat zu 1 g Ferriphosphat bewirkte beim Glühen eine deutliche Blaufärbung.

Die blauen Präparate sind nicht als Mischungen der beiden farblosen Phosphate $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $3(\text{FeO}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ zu betrachten, denn zur Entstehung der blauen Färbung ist außer der Reduktionswirkung nicht die Gegenwart von $3(\text{FeO}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, sondern von einem P_2O_5 -reicheren Phosphat, vielleicht $2(\text{FeO}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, nötig, wie folgende Versuche zeigen.

1. Versetzt man eine Lösung, welche Ferri- und Ferrosalz nebeneinander enthält, mit Natriumphosphat, so entstehen bläulichgrüne Niederschläge, die beim Glühen bei etwa 400° und darüber gelblichweiß werden, aber nicht blau. Auch eine Mischung der beiden getrennt gefällten Phosphate wird beim Erhitzen nicht blau.

2. Beim Glühen von $3(\text{FeO}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ an der Luft wurde niemals Blaufärbung, sondern nur Rotfärbung infolge der Bildung von Fe_2O_3 beobachtet.

3. Beim Erhitzen des Ferriphosphats mit Ammoniumchlorid tritt eine Blaufärbung nicht ein, ebenso nicht beim Erhitzen mit K_2HPO_4 , wohl aber beim Erhitzen mit einem Gemenge von K_2HPO_4 und Na_2SO_3 .

4. Ein Gemenge von Ferri- und Ferrophosphat wurde nach Zusatz von P_2O_5 beim Erhitzen blau.

Durch teilweise Reduktion des wasserfreien Ferriphosphats entstehen blaue Körper. Umgekehrt entstehen in der Natur durch teilweise Oxydation des farblosen Vivianits $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls blaue Körper.¹⁾

Die blauen Eisenphosphate enthalten sowohl FeO als auch Fe_2O_3 , gehören also zur Klasse der Mischverbindungen, welche nach der von W. BILTZ²⁾ vielfach belegten Regel eine Vertiefung der Farbe zeigen.

¹⁾ J. M. VAN BEMMELEN, Z. anorg. Chem. **22** (1910), 329; C. DOELTER, Handbuch d. Mineralchemie III, **1** (1918), 402.

²⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 169.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1932.